

Integration von piezoelektrischen Dünnschichten in einen MEMS kompatiblen Prozessablauf auf Wafer Ebene

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)
der Technischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Harald Jacobsen

Wacken
2007

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. H. Föll

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. A. Heuberger

Datum der mündlichen Prüfung : 20.06.2007

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	vii
1 Einführung	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Der Tintenstrahldrucker: Historie, Markt und Funktionsprinzipien	2
1.2.1 Die Geschichte des Tintenstrahldrucker	2
1.2.2 Die Marktsituation	4
1.2.3 Piezo-Jet versus Bubble-Jet	5
1.2.4 Anforderungen an das Mikrosystem	7
1.3 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit	8
1.4 Veröffentlichungen	9
2 Grundlagen	11
2.1 Aspekte der Mikrosystemtechnik	11
2.2 Grundlagen der Piezoelektrizität	13
2.2.1 Der direkte und der reziproke piezoelektrische Effekt	13
2.2.2 Die Entdeckung der Piezoelektrizität	13
2.2.3 Anwendungen der Piezoelektrizität	14
2.2.4 Entwicklung der Theorie des piezoelektrischen Effektes	15
3 Syntheseverfahren	17
3.1 Metalorganic Chemical Vapour Deposition	17
3.2 Keramikverfahren	18
3.3 Hydrothermalsynthese	18
3.4 Pulsed Laser Deposition	20
3.5 Siebdruck	20
3.6 Sol-Gel Verfahren	22
3.7 Sol-Schlicker Verfahren	23
3.8 Magnetron-Sputtern	24
3.9 Vergleich der Syntheseverfahren	25

4	Gasfluss-Sputtern	29
4.1	Die Hohlkathoden-Glimmentladung	29
4.2	Der Gasfluss-Sputterprozess	30
4.3	Beschichtungsanlage	31
4.4	Arbeitspunkteinstellung	33
5	Schicht- und Prozessentwicklung	37
5.1	Stöchiometrie	37
5.2	Kristallstruktur und Morphologie	42
5.2.1	XRD-Messaufbau	42
5.2.2	Die Platin-Grundelektrode	42
5.2.3	Die PZT-Funktionsschicht	45
5.3	Prozessparameter	51
6	Elektrische Eigenschaften	53
6.1	Relative Permittivität	54
6.2	Ferroelektrische Hysteresekurve	57
6.3	Piezoelektrische Eigenschaften	60
6.3.1	Der Piezoelektrische Koeffizient d_{33f}	60
6.3.2	Piezoelektrisches Modul e_{31f}	64
7	Mikromechanischer Membranaktuator	65
7.1	Aufbau der Membran	65
7.2	Herstellung	66
7.3	Theoretische Betrachtung	67
7.3.1	Modell	67
7.3.2	Lage der neutralen Faser	69
7.3.3	Herleitung der Differentialgleichungen	70
7.3.4	Auswertung der Differentialgleichung	74
7.4	Vergleich von Messung und Rechnung	74
8	Zusammenfassung und Ausblick	77
8.1	Zusammenfassung	77
8.2	Ausblick	78
A	Thermodynamik der piezoelektrischen Kristalle	81
A.1	Lineare Zustandsgleichungen	81
A.2	Materialkonstanten	82
A.3	Die piezoelektrischen Konstanten	84
A.4	Der piezoelektrische Effekt und die Kristallsymmetrie	84
B	Optische Emissionsspektroskopie	89
B.1	Prinzip der OES	89
B.2	Messaufbau	90
B.3	Messmethode	91
	Literaturverzeichnis	93

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
a	mittlere Kristallitgröße	[m]
A	Fläche	[m ²]
A_{ul}	Übergangswahrscheinlichkeit	[s ⁻¹]
B_C	kapazitiver Blindleitwert	[S]
c_w	spezifische Wärmekapazität	[JK ⁻¹ kg ⁻¹]
c_s	Schallgeschwindigkeit	[ms ⁻¹]
$C_{\lambda\mu}$	Elastizitätsmodul	[Nm ⁻²]
d_a	Außendurchmesser	[m]
d_i	Innendurchmesser	[m]
$d_{i\mu}$	piezoelektrischer Koeffizient	[CN ⁻¹]
d_{33f}	effektiver piezoelektrischer Koeffizient	[CN ⁻¹]
D	Halbwertsbreite	[rad]
D^*	Mehrschichtbiegesteifigkeit	[Nm]
\vec{D}	elektrische Verschiebungsdichte	[Cm ⁻²]
$e_{i\mu}$	piezoelektrischer Modul	[Cm ⁻²]
e_{31f}	effektiver piezoelektrischer Modul	[Cm ⁻²]
E	Energie	[J]
E_K	Koerzitivfeldstärke	[Vm ⁻¹]

Symbol	Bedeutung	Einheit
\vec{E}	elektrisches Feld	$[\text{Vm}^{-1}]$
f	Frequenz	$[\text{Hz}]$
\vec{F}	Kraft	$[\text{N}]$
F	freie Energie	$[\text{J}]$
$g_{i\mu}$	piezoelektrischer Koeffizient	$[\text{m}^2\text{C}^{-1}]$
G	freie Enthalpie	$[\text{J}]$
G	realer Blindleitwert	$[\text{S}]$
G	Schubmodul	$[\text{Nm}^{-2}]$
\tilde{G}	elastische freie Enthalpie	$[\text{J}]$
\hat{G}	elektrische freie Enthalpie	$[\text{J}]$
$h_{i\mu}$	piezoelektrischer Modul	$[\text{NC}^{-1}]$
H	Enthalpie	$[\text{J}]$
\tilde{H}	elastische Enthalpie	$[\text{J}]$
\hat{H}	elektrische Enthalpie	$[\text{J}]$
I	elektrische Stromstärke	$[\text{A}]$
l	Länge	$[\text{m}]$
J	Gesamtdrehimpulsquantenzahl	$[1]$
K	Scherrer-Konstante	$[1]$
M_x, M_y	Biegemoment	$[\text{Nm}]$
M_{xy}, M_{yx}	Schermoment	$[\text{Nm}]$
N	Teilchenzahl	$[1]$
\mathbb{N}	Menge der natürlichen Zahlen	$[1]$
p	Druck	$[\text{Pa}]$
p_i	pyroelektrischer Koeffizient	$[\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}]$

Symbol	Bedeutung	Einheit
P	Leistung	[W]
\vec{P}	elektrische Polarisierung	[Cm ⁻²]
P_R	remanente Polarisierung	[Cm ⁻²]
q_i	pyroelektrischer Modul	[m ² C ⁻¹]
Q	elektrische Ladung	[As]
Q_x, Q_y	Scherrkräfte	[N]
r	Radius	[m]
R	Widerstand	[Ω]
s	Auslenkung, Weg, Strecke	[m]
S	Entropie	[JK ⁻¹]
$S_{\lambda\mu}$	Elastizitätskoeffizient	[m ² N ⁻¹]
t	Zeit	[s]
t	Schichtdicke	[m]
\dot{t}	Wachstumsrate	[ms ⁻¹]
$\tan(\delta)$	Verlustfaktor	[1]
T	absolute Temperatur	[K]
T_C	Curie-Temperatur	[K]
U	elektrische Spannung	[V]
U	innere Energie	[J]
v	Geschwindigkeit	[ms ⁻¹]
V	Volumen	[m ³]
w	Plattenauslenkung in z	[m]
w_{max}	Auslenkung des Membranmittelpunktes	[m]
x, y, z	Koordinaten im KS	[m]

Symbol	Bedeutung	Einheit
z_{nF}	Lage der neutralen Faser	[m]
\underline{Y}	komplexer Blindleitwert	[S]
\dot{V}	Volumenstrom	[m ³ s ⁻¹]
α_λ	thermischer Ausdehnungskoeffizient	[K ⁻¹]
β_{ik}	Impermitivitätstensor	[VmC ⁻¹]
γ_λ	thermischer Spannungsmodul	[1]
γ_{xy}	Schubverzerrung	[1]
ϵ	relative Permittivität	[1]
ϵ_0	elektrische Feldkonstante: $\epsilon_0 = 80854 \cdot 10^{-12}$	[CV ⁻¹ m ⁻¹]
ϵ_{ik}	Permittivitätstensor	[CV ⁻¹ m ⁻¹]
ε	Dehnung	[1]
ϑ	relative Temperatur	[°C]
λ	Wellenlänge	[m]
ν	Querkontraktionszahl	[1]
ξ_λ	thermischer Ausdehnungsmodul	[m ² N ⁻¹]
π_i	pyroelektrischer Koeffizient	[Vm ⁻¹ K ⁻¹]
ϱ_i	pyroelektrischer Modul	[mV ⁻¹]
σ	mechanische Spannung	[Nm ⁻²]
τ_λ	thermischer Spannungskoeffizient	[Nm ⁻² K ⁻¹]
τ_{xy}	Schubspannung	[Nm ⁻²]
Θ	Bragg'scher Beugungswinkel	[°]

Abbildungsverzeichnis

1.1	Mikrosysteme: Spiegel und Relais	2
1.2	Tintenstrahldruckprinzipien	3
1.3	Bubble-Jet Drucker	6
1.4	Piezo-Jet Drucker	7
2.1	Mono- und Bimorph	12
2.2	Abbildung einer x-Quarzplatte	13
3.1	Hydrothermales PZT	19
3.2	Siebdruck von PZT	22
4.1	Gasfluss-Sputterquelle	31
4.2	Beschichtungsanlage	32
4.3	Substrathalter	32
4.4	Automatisierte Prozesssteuerung	33
4.5	Schichtdicke	34
4.6	Materialtransportmodell	35
4.7	Schichtdickenprofil	36
4.8	Volumenbeschichtungsrate	36
5.1	Stöchiometrie Probe 65 - 68	39
5.2	SIMS Messung Probe 54	40
5.3	Stöchiometrie Probe 233 - 238	41
5.4	Stöchiometrie vs. Plasmazusammensetzung	41
5.5	Platin Diffraktogramm, streifender Einfall	43
5.6	Platin Diffraktogramm, symmetrischer Einfall	44
5.7	XRD-Geometrie und Korngöße Pt-Filme	44
5.8	Gebräuchliche Perowskit Elementarzelle	45

5.9	PZT-Diffraktogramm, symmetrischer Einfall	46
5.10	Korngöße der PZT-Filme	47
5.11	PZT-Diffraktogramme, symmetrischer Einfall	48
5.12	REM-Bild Probe 239	49
5.13	REM-Bild Probe 240 und 241	50
5.14	REM-Bild Probe 242 und 243	50
5.15	Targetkonfiguration	51
6.1	Querschnitt der Teststruktur	53
6.2	Binäres Phasendiagramm	54
6.3	Messaufbau Kapazität	55
6.4	ESB mit Zeigerdiagrammen	56
6.5	Relative Permittivitäten	56
6.6	Verlustfaktoren	57
6.7	Sawyer-Tower Messplatz	58
6.8	Ferroelektrische Hysteresen	59
6.9	Teststrukturen	60
6.10	d_{33f} Messaufbau	61
6.11	Unipolare Auslenkung	62
6.12	Piezokoeffizient d_{33f}	62
6.13	Piezoelektrische Koeffizienten vs. Stöchiometrie	63
6.14	e_{31f} Messaufbau	64
7.1	Membranquerschnitt schematisch	65
7.2	Membranquerschnitt REM-Bild	67
7.3	Membranmodell	69
7.4	Infinitesimaler Quader einer Platte	71
7.5	Membranverbiegung	75
A.1	Vereinfachtes Diagramm von Heckmann	85
A.2	Klassifizierung der Materialeigenschaften	87
B.1	Relaxationsmöglichkeiten	90
B.2	Aufbau der OES	91
B.3	Typisches OES-Spektrum	92

Tabellenverzeichnis

1.1	Tintenstrahldruckverfahren	5
1.2	Anforderungen Tintenstrahldruckkopf	7
2.1	Antriebsprinzipien der MST	12
3.1	PZT-Syntheseverfahren	26
5.1	Verwendete Analyseverfahren	37
5.2	Prozessparameter	51
6.1	Verwendete Messmethoden	53
6.2	Remanenz und Koerzitivfeldstärke	59
6.3	Piezokoeffizienten	63
7.1	Prozessflow	68
7.2	Materialparameter	70
A.1	Thermodynamische Potentiale	82
A.2	Materialkonstanten zweiter Ordnung	83
A.3	Die 32 Kristallklassen	86
B.1	Genutzte atomare Übergänge	92

1 Einführung

1.1 Einleitung

Die Mikrosystemtechnik (MST) umfasst grundsätzlich zwei Systembereiche, sensorische Systeme, womit Daten der Umwelt erfasst werden und aktuatorische Systeme, die auf die Umwelt einwirken. Das Anwendungsgebiet von Aktuatoren reicht von der Verkipfung eines Mikrospiegels zur Lichtablenkung, über die Mikrofluidik, wie im Falle des Tintenstrahldruckers, bis hin zur Strahlungsemission, bei einer durchstimmbaren Mikrowellenantenne. Zur mechanischen Bewegung von Massen müssen physikalische Prinzipien zur Krafterzeugung in das Mikrosystem integriert werden. In der Technik werden solche Kräfte häufig durch elektromagnetische Systeme erzeugt. In der Mikrosystemtechnik lässt sich dieses Prinzip nur schlecht nutzen, da die elektromagnetische Kraft direkt mit dem Volumen skaliert. Außerdem sind Prozesse zur Realisierung elektromagnetischer Mikrosysteme komplex, technisch schwer umsetzbar und deshalb kostspielig. Glücklicherweise verhalten sich andere physikalische Effekte beim Skalieren unseres alltäglichen Lebensraums in den Mikroraum sehr viel günstiger. Demzufolge haben sich bislang drei Effekte zur Krafterzeugung in der MST etabliert: Die Elektrostatik, welche z.B. in einem zweiachsigen Kippspiegel genutzt wird (Abb. 1.1), der thermische Antrieb, wie im Falle des Mikrorelais (Abb. 1.1) und die Oberflächenkräfte, die u.a. bei flüssigen Linsen Einsatz finden.

Bei einer steigenden Anzahl von Anwendungen reichen diese Prinzipien zur Krafterzeugung jedoch nicht mehr aus, da entweder höhere Kräfte (schwierig im Fall der Elektrostatik) oder höhere Geschwindigkeiten (schwierig bei thermischen Antrieben) erforderlich sind.

Das Krafterzeugungsprinzip, welches diese Lücke am besten zu schließen vermag, ist der piezoelektrische Effekt, welcher z.B. in diversen keramischen Festkörpern auftritt. Der Vorteil des piezoelektrischen Effekts liegt in der Erzeugung von vergleichsweise großen Kräften bei gleichzeitig kurzen Reaktionszeiten. Jedoch sind die gängigen Verfahren zur Synthese von piezoelektrischen Keramiken nur bedingt mit der Siliziumtechnologie kompatibel. Allein die Prozesstemperaturen, bei denen üblicherweise Keramiken gesintert werden, machen den Einsatz eines Silizium-Wafers als Substrat praktisch unmöglich. Aus diesem Grund wird der Piezoeffekt nur eingeschränkt für industrielle Anwendungen mit großen Stückzahlen genutzt. Im Rahmen der Siliziumtechnologie werden daher bislang piezoelektrische Aktuatoren in aufwändigen feinmechanischen Verfahren hergestellt, deren Kosten die Fertigung höherer Stückzahlen ausschließen.

Mit der Integration von piezoelektrischen Schichten in den Prozessablauf der MST lassen

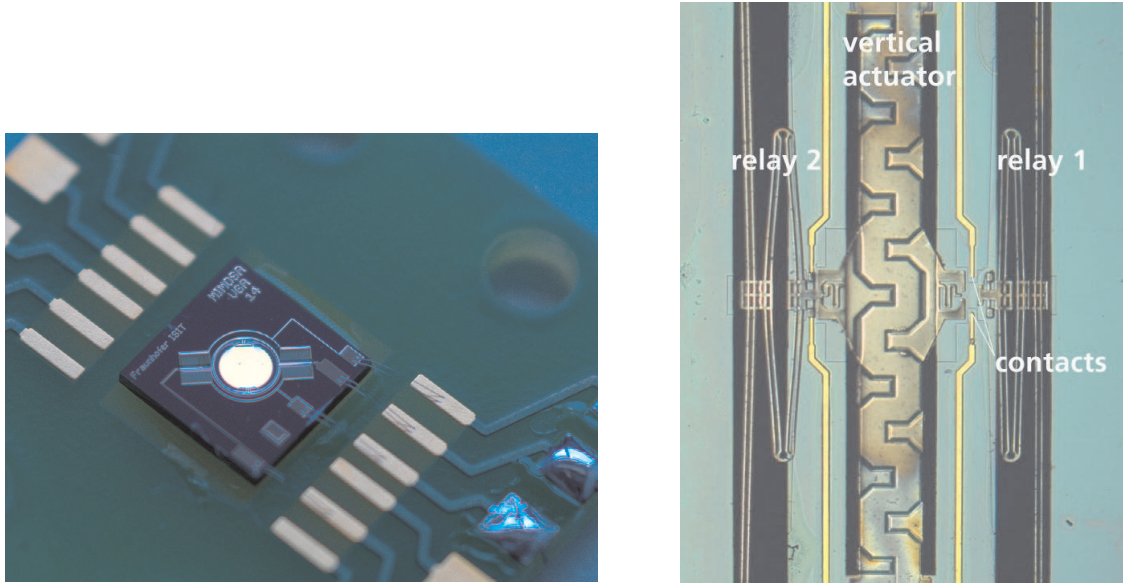


ABBILDUNG 1.1: links: Der nur 5 mm große Spiegel-Chip ermöglicht eine schnelle zweiachsige Ablenkung eines Laserstrahls und projiziert bis zu 30.000 Zeilen pro Sekunde [Hof05]. rechts: Bistabiles Mikrorelais; Neben dem vertikalen Aktuator liegen zwei laterale Aktuatoren, die das Schalten von zwei separaten Signalleitungen ermöglichen. In dem gezeigten Zustand ist der linke Kontakt geschlossen, während der rechte geöffnet ist [Que03].

sich Aktuatoren entwickeln, die bislang so nicht realisierbar waren. Einige in diesem Zusammenhang interessante Mikrosysteme sind: piezoelektrisch getriebene Tintenstrahldruckköpfe für den digitalen Hochgeschwindigkeitsdruck, Mikroventile mit größerer Schließkraft für die Automobilindustrie, piezoelektrisch getriebene Kopfhörer für HIFI Anwendungen und Hochfrequenz-Mikrosysteme (RF-MEMS¹) mit hohen Schaltgeschwindigkeiten für die Telekommunikation.

1.2 Der Tintenstrahldrucker: Historie, Markt und Funktionsprinzipien

1.2.1 Die Geschichte des Tintenstrahldrucker

Nachdem Tintenstrahldrucker zu Beginn ihrer Geschichte jahrelang ein Schattendasein neben den dominierenden Nadel- und Laserdruckern führten und von Vielen wegen ihrer Unzuverlässigkeit und Empfindlichkeit gar nicht ernst genommen wurden, haben sie inzwischen die gesamte Konkurrenz überrollt [Weh95]. Der Markterfolg der Tintenstrahldrucker ist auf eine Reihe technischer Vorteile zurückzuführen: neben der hohen Druckqualität ist er preiswert, geräuscharm, portabel, stößt kein Ozon aus und ist aufgrund seines geringen Energiebedarfs umweltfreundlich. Der größte Vorteil allerdings dürfte in der Tatsache begründet sein, dass

¹Radio Frequency Micro Electro Mechanical System.

sich mit einem Tintenstrahlendrucker, im Vergleich zu anderen Verfahren, farbig und trotzdem preiswert drucken lässt [Weh91]. Siemens, bzw. der Gruppe um Prof. Heinzl gelang es erstmals ein „Drop-on-Demand-Prinzip“ marktreif zu entwickeln [JH77]. Bereits 1977 wurde mit dem PT80i der erste Tintenstrahlendrucker vorgestellt. Als 1984 weitere Tintenstrahlendrucker zunächst von Epson (SQ-2000 ebenfalls mit piezoelektrischen Aktuatoren) und kurz darauf von Hewlett Packard (ThinkJet) und Canon (BJ-80) mit der bahnbrechenden „Bubble-Jet-Technologie“ (Thermoelektrische Tintendruckwerke) auf den Markt kamen, verloren deutsche Hersteller den Anschluss [Weh95]. In Abbildung 1.2 sind die bekanntesten Prinzipien des Tintenstrahldruckers aufgeführt.

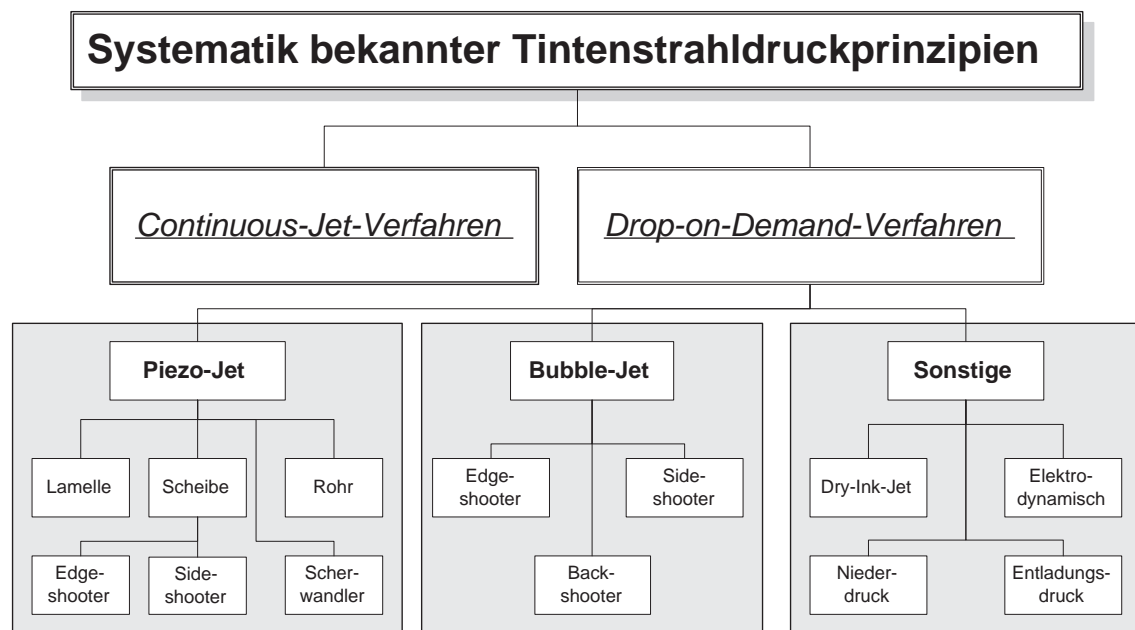


ABBILDUNG 1.2: Die Tintendrucktechnologie hat diverse Varianten hervorgebracht. Für Bürodrucker finden heute jedoch lediglich Piezo- und Bubble-Jet-Verfahren Anwendung.

Trotz eines Lizenzvertrages mit Canon, scheiterten zunächst Siemens und nach Betriebsübergängen des Druckerwerkes auch Mannesmann und Kodak in Deutschland mit dem Vorhaben konkurrenzfähige Tintenstrahlendrucker zu produzieren. Ende 1993 schließlich schloss die Eastman Kodak Company Rochester, ihre Tochter, die Inkjet Systems GmbH & Co. KG, die als Rest der ehemals führenden deutschen Tintendrucktechnologie übriggeblieben war. Parallele Versuche von Philips und Olympia, auf diesem Gebiet wieder Fuß zu fassen, misslangen ebenfalls [Weh95]. Die thermoelektrischen Tintendruckwerke setzten sich aufgrund ihrer geringeren Herstellungskosten gegenüber den Piezodruckwerken durch. Wurden die Piezodruckwerke mühsam aus vielen Einzelteilen feinmechanisch zusammengebaut, bediente sich ein thermoelektrisch getriebener Druckkopf den Herstellungsverfahren der Siliziumtechnologie und wurde so zum Paradigma der Mikrosystemtechnik [HP85, HP88].

Bubble-Jet-Druckköpfe, die in vielen Schritten auf die gleiche Weise wie Integrierte Schaltungen hergestellt werden, legen daher eine monolithische Integration nahe. Canon ging hier

mit einer integrierten Diodenmatrix in den Druckköpfen des BJ-10e und CLC-10 den ersten Schritt zu einem „echten“ Mikrosystem. Xerox folgte 1993 mit einem komplett integrierten Seriell-Parallelwandler und Leistungsverstärkern in seinen mit 128 Düsen ausgestatteten Druckköpfen [Weh95].

1.2.2 Die Marktsituation

Das Marktvolumen von MST-Komponenten wird 2004 mit 12 Mrd. U.S.\$ beziffert und im Jahr 2009 auf 25 Mrd. U.S.\$ prognostiziert [Nex05]. Dieser Anstieg entspricht einer jährlichen Wachstumsrate von 16 %. Bereits im Jahr 2004 stellen Tintenstrahldruckköpfe für den Heimbedarf, mit 15 % des Gesamtmarktes, einen erheblichen Marktanteil [Nex05]. Im professionellen Druck werden je nach Applikation Wachstumsraten zwischen 4 % und 17 % bis 2010 erwartet. Durch die extrem große Anwendungsbreite, die vom Buchdruck über den Zeitungsdruck bis hin zum Druck von Verpackungen reicht, ist mit einer weiteren Ausweitung des Marktanteils zu rechnen. Trotz der hohen Leistungsfähigkeit der heute verfügbaren mechanischen Drucksysteme, haben Untersuchungen ergeben, dass die Mikrosystemtechnik und die Mikroelektronik in Zukunft auch die Hochgeschwindigkeits-Drucktechnik erheblich verändern werden, wobei die Mechanik teilweise durch Mikrosystemtechnik ersetzt bzw. ergänzt werden wird. Hierzu wird die Tintenstrahldrucktechnik von zentraler Bedeutung sein und zudem völlig neue Anwendungs- und Herstellungsverfahren eröffnen: Ein einfacherer mechanischer Aufbau, durch den die Fläche einer Anlage erheblich reduziert werden kann und die direkte Farbaufbringung ohne Zwischenwalzen ermöglichen die Individualisierung von Massendruckartikeln (z.B. Verfallsdatum auf Verpackungen, Personenbezug im Kaufhauskatalog, usw.) sowie die Druckfähigkeit neuer, nicht ebener Substrate. Die Möglichkeit der Verarbeitung einer Vielzahl von Farbstoffen und Tinten erlaubt z.B. auch Coatings für lokal selektiven Glanzdruck. Eine etwas längerfristige Perspektive ist der „print on demand“, der einen erheblichen Beitrag zum Umweltschutz und Ressourcenschonung darstellt: Heute werden bis zu 60 % der Massendruckartikel unverkauft vernichtet. Anlagen auf der Basis eines Tintenstrahldruckers könnten so preiswert und klein sein, dass es z.B. möglich wäre Zeitungen am Verkaufsort nach Bedarf zu drucken.

Piezoelektrische Tintenstrahldruckköpfe werden bisher vorwiegend in Home-Office-Geräten eingesetzt. Marktführer in diesem Bereich sind Epson und Brother. In der graphischen Industrie werden solche Druckköpfe nur im so genannten „wide format“ Bereich verwendet. Die Leistungsfähigkeit dieser Piezoköpfe genügt allerdings nicht den Anforderungen des professionellen Drucks hinsichtlich Druckgeschwindigkeit, Arraygröße, Lebensdauer und Kosten pro Düse. Der Offsetdruck, der Tiefdruck und die Elektrophotographie sind Stand der Technik beim Hochgeschwindigkeitsdruck. Diese Verfahren sind alle samt ausgereifte Methoden, die lediglich ein eingeschränktes Innovationspotential besitzen. Unter diesen Voraussetzungen könnte die Einführung von piezotriebenen Tintenstrahldruckköpfen in der Drucktechnologie in Bezug auf Flexibilität, Kosten und Qualität einen großen Innovationsschub auslösen.

1.2.3 Piezo-Jet versus Bubble-Jet

Die Bildsequenz 1.3 zeigt schematisch das Prinzip einer Bubble-Jet-Düse. Zunächst wird das winzige Heizelement wenige Mikrosekunden bestromt, wodurch es sich auf ca. 500 °C erhitzt. An der Grenzfläche zur Tinte werden dabei immerhin noch über 300 °C erreicht [Pöp91, Run93]. Schlagartig beginnt die Tinte über dem Heizelement in einer dünnen Schicht zu siedeln, woraus sich nach ca. 15 μs eine geschlossene Dampfblase bildet. Durch die Blasenbildung wird die Wärmeleitung vom Heizelement zur Tinte drastisch verschlechtert, so dass dieses System selbstregelnde Eigenschaften besitzt. Die Dampfblase treibt mit hohem Druck ($p \leq 10\text{bar}$) einen Tintentropfen aus der Düse, wobei Fluggeschwindigkeiten von $v = 10 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ erreicht werden. Nach maximal 40 μs ist die Blase wieder kollabiert, doch dauert es ca. 200 μs , bis neue Tinte durch Kapillarkräfte nachgesaugt worden ist.

Abbildung 1.4 zeigt den Kammerquerschnitt eines piezoelektrisch getriebenen Tintenstrahl-druckkopfes. Nach Anlegen einer elektrischen Spannung an die beiden Elektroden, wird die piezoelektrische Keramik von einem elektrischen Feld durchdrungen. Aufgrund des Monomorphs (vgl. Abschnitt 2.1) bewegt sich die Membrane nach unten und die in der Kammer befindliche Tinte wird mit hohem Druck durch die Düse gepresst. Anders als beim thermoelektrischen Tintenstrahl-druckkopf, dessen Tinten-kammer durch Kapillarkräfte wiederbefüllt wird, kann die piezoelektrisch getriebene Kammer „akustisch“ wiederbefüllt werden [WW84]. Dies bringt eine erhebliche Zeitersparnis mit sich und ist der Hauptgrund für die hohen Frequenzen des piezoelektrischen Tintenstrahl-druckers.

In Tabelle 1.1 werden die beiden wichtigsten Tintenstrahl-druckverfahren (vgl. Abbildung 1.2) mit ihren wesentlichen Merkmalen gegenübergestellt.

Verfahren Einheit	f_T [kHz]	A [dpi]	l_S [mm]	l_A [mm]	d_D [μm]	U [V]	E [μJ]	K	L
Piezoröhr- chen	10	240	30	13	353	120	9	–	++
Piezoplanar Edgeshooter	4	360	40	2,8	282	150	12	-	++
Piezoplanar Sideshooter	20	360	2	1,0	282	80	5	-	++
Piezolamel- lenwandler	6	300	30	ca. 5	282	25	5	-	++
Piezoscher- wandler	5	150	5	5	169	50	n.n.	o	++
Bubble-Jet- Edgeshooter	5	400	0,5	0,15	64	30	30	+	+
Bubble-Jet- Sideshooter	4	300	0,5	0,1	169	30	30	+	o

TABELLE 1.1: Vergleich der Prinzipien des Tintenstrahl-drucks [Weh95]. f_T : Tropfenfrequenz, A : Auflösung, l_S : Systemlänge, l_A : Aktuatorlänge, d_D : Düsenabstand, U : Spannung, E : Energie pro Tropfen, K : Herstellungskosten, L : Lebensdauer.

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass lediglich im Falle des Bubble-Jet Tintenstrahl-druckers die Größe des Aktuators vergleichbar mit dem Düsenabstand ist. Die auf dem Piezoeffekt basierenden Lösungen, welche kommerziell erhältlich sind, benötigen vergleichsweise große

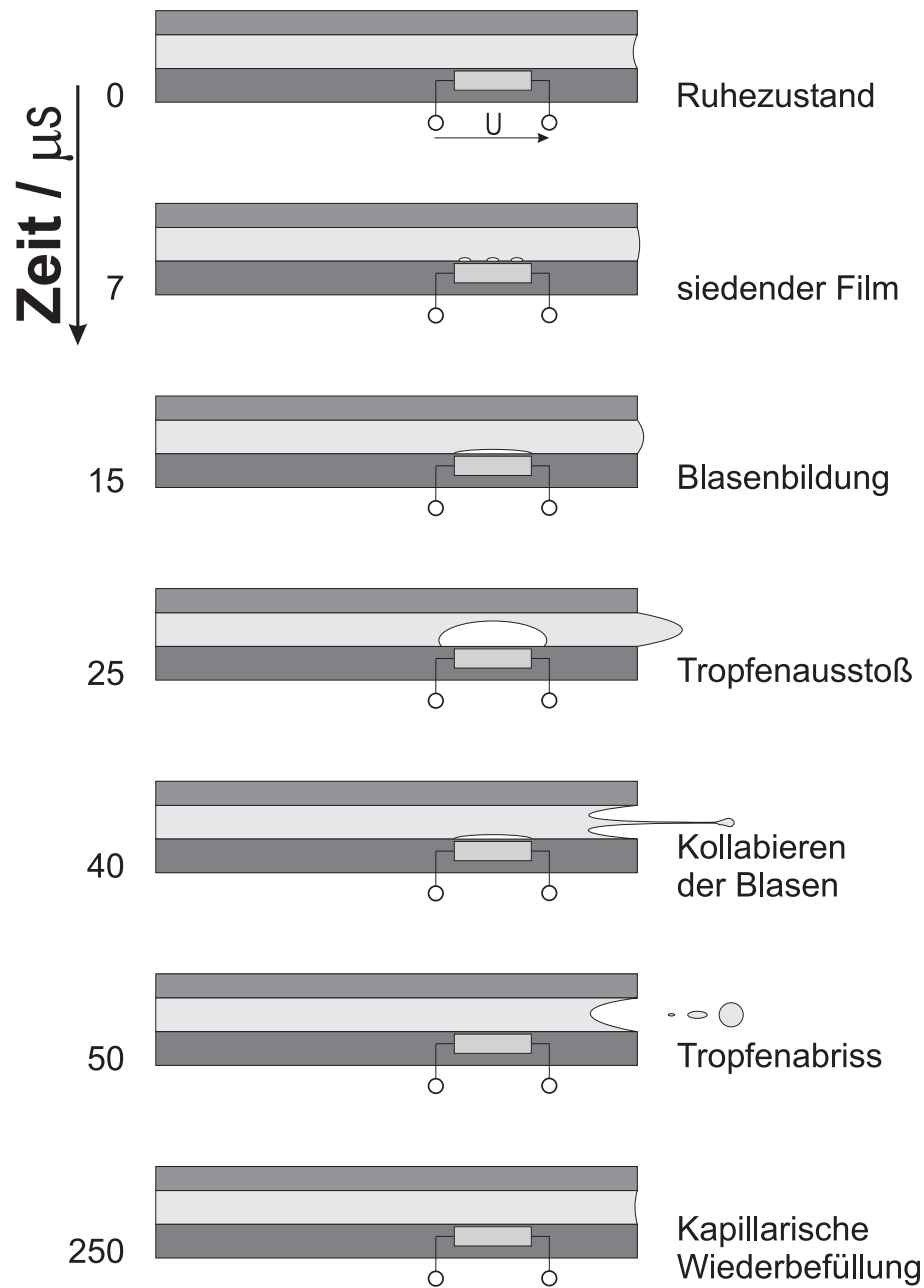


ABBILDUNG 1.3: Schematische Tropfenerzeugung mit einem Bubble-Jet-System.

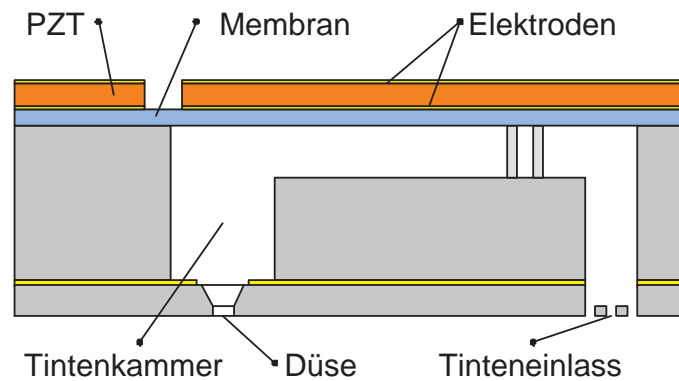


ABBILDUNG 1.4: Querschnitt eines Designs für die Kammer eines Piezodruckers von Spectra.

System- und Aktuatorlängen bezogen auf den Düsenabstand. Der Grund hierfür liegt wiederum in den komplett verschiedenen Fertigungsverfahren (MST vs. Feinmechanik). Auch eine geringere Antriebsspannung und niedrigere Herstellungskosten sprechen für einen thermoelektrischen Antrieb. Der piezoelektrische Antrieb hingegen kann mit seiner größeren Wiederholfrequenz, geringerem Energiebedarf und höherer Lebensdauer aufwarten. Außerdem können mit diesem, im Gegensatz zum thermoelektrischen System, fast beliebige Tinten verwendet werden. Gelingt es also einen piezoelektrisch getriebenen Tintenstrahldrucker mit den Technologien der MST zu fertigen, so wären die Vorteile beider Systeme zu einem neuartigen Tintenstrahldrucker mit erheblichem Marktpotential vereint.

1.2.4 Anforderungen an das Mikrosystem

Im Falle des Tintenstrahldruckers für den digitalen Hochgeschwindigkeitsdruck sind die Spezifikationen bekannt. Um den marktüblichen Verfahren des Hochgeschwindigkeitsdrucks (Offset, Tiefdruck und Elektrophotografie) Konkurrenz zu machen oder sie gar abzulösen, sind die Anforderungen enorm (Tab. 1.2).

Geschwindigkeit	$f = 40 \dots 120 \text{ kHz}$
Auflösung	$\geq 600 \text{ dpi}$
Tinten	alle
Herstellungskosten	$\leq 1 \text{ \$/düse}$
Lebensdauer	$n \geq 10^{11} \text{ Zyklen}$

TABELLE 1.2: Technische Anforderungen an einen Tintenstrahldruckkopf für den digitalen Hochgeschwindigkeitsdruck.

Vergleicht man die beiden möglichen Antriebsverfahren (piezoelektrisch und thermoelektrisch) mit den o.g. Parametern, so wird spätestens jetzt deutlich, dass für den Hochgeschwindigkeitsdruck lediglich der piezoelektrische Antrieb in Frage kommt. Nur auf dem Piezoeffekt basierende Tintenstrahldrucker können sowohl mit auf Wasser als auch mit auf Lösemittel

basierenden Tinten umgehen. Auch die große Tropfenfrequenzen von 40 kHz bis zu 120 kHz sprechen dafür. Gelingt es piezoelektrische Keramiken in den Herstellungsablauf der MST zu integrieren, so ist eine Auflösung von 600 dpi zu erwarten. Die größten Herausforderungen hierbei werden die niedrigen Kosten von 1 \$ pro Düse und die hohe Lebensdauer von 10^{11} Lastspielen sein, die es zu erreichen gilt.

1.3 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit greifen auf ein – spätestens seit den 70er Jahren [BJ71] gut bekanntes piezoelektrische Material zurück – das Blei-Zirkon-Titanat $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ kurz PZT. Das Innovationspotential sowohl in wissenschaftlicher, als auch in marktwirtschaftlicher Hinsicht liegt in erster Linie in der interdisziplinären Zusammenführung beider Materialien – Keramik und Silizium. Dabei werden erstmalig PZT-Schichten von ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ Dicke in den Prozessablauf der Siliziumtechnologie integriert. Nur wenn dies gelingt, lassen sich hochintegrierte und miniaturisierte Mikrosysteme unter Einbeziehung der Funktionskeramik verwirklichen. Erklärtes Ziel dieser Arbeit ist es:

Eine Technologie zur Synthese von PZT auf Waferebene zu entwickeln und somit deren Integration in die Siliziumtechnologie.

Als Demonstrationsobjekt wird im Folgenden eine Teststruktur (Membran), bestehend aus einer passiven Silizium- und einer aktiven PZT-Schicht hergestellt. Um die geneigten Leser auf einen gemeinsamen Kenntnisstand zu bringen, werden im Kapitel zwei die rudimentären und historischen Grundlagen der MST und - etwas eingehender - die der Piezoelektrizität phänomenologisch beschrieben. Die mathematische Beschreibung des piezoelektrischen Effektes ist im Anhang A zusammengefasst. Der dritte Abschnitt der vorliegenden Arbeit spiegelt die Evaluierungsphase wider. Hier werden die verschiedenen Methoden zur Synthese von PZT-Funktionsschichten beschrieben, von denen zwei praktisch umgesetzt und im Anschluss beurteilt wurden. Ausgehend von den im Kapitel drei gegenübergestellten Herstellungsverfahren für PZT, wird in einem folgenden Abschnitt das Gasfluss-Sputterverfahren detailliert beschrieben und untersucht. Die Schicht- und Prozessentwicklung, basierend auf dem Verfahren des Gasflusssputterns, ist Gegenstand des fünften Kapitels. Durch die Analyse der chemischen Zusammensetzung, der Kristallstruktur sowie der elektrischen und elektromechanischen Eigenschaften der Schichten, werden die Parameter für den Sputterprozess ermittelt. Im Kapitel sechs wird die Membranstruktur analytisch beschrieben sowie ihr Herstellungsprozess erläutert. Im Anschluss werden Differenzen zwischen der Theorie und den Messergebnissen dargestellt und diskutiert. Kapitel sieben fasst die elektrischen und elektromechanischen Eigenschaften der gesputterten PZT-Schicht zusammen. In Kapitel acht schließlich wird neben einer Zusammenfassung auch ein Ausblick gegeben.

1.4 Veröffentlichungen

Die Arbeiten im Rahmen dieser Studie haben, neben der vorliegenden Dissertation, zu folgenden wissenschaftlichen Veröffentlichungen geführt:

1. H. Jacobsen, H.-J. Quenzer, B. Wagner, K. Ortner, Th. Jung, High-rate sputtering of thick PZT layers for MEMS actuators, Proc. 19th MEMS, pp. 214 - 217, 2006.
2. H. Jacobsen, Th. Jung, K. Ortner, K.I. Schiffmann, H.-J. Quenzer, B. Wagner, Development of a piezoelectric lead titanate thin film process on silicon substrates by high rate gas flow sputtering, Sensors and Actuators A, 133, pp. 250 - 258, 2007.
3. H. Jacobsen, H.-J. Quenzer, B. Wagner, K. Ortner, Th. Jung, Thick PZT layers deposited by Gas Flow Sputtering, Sensors and Actuators A, 135, pp. 23 - 27, 2007.
4. K. Ortner, H. Jacobsen, D. Koeßler, Th. Jung, H.-J. Quenzer, R. Bandorf, H. Lüthje, Novel Method for High Rate Deposition of Lead Zirconate Titanate Piezoelectric Films, 10th Int. Conf. on Plasma Surface Engineering, 2006.
5. K. Ortner, D. Koeßler, Th. Jung, H. Jacobsen, H.-J. Quenzer, Influence of Bias Voltage on the Structure of Lead Zirconate Titanate Piezoelectric Films Prepared by Gas Flow Sputtering, Plasma Process. Polym., 4, pp. n.n., 2007.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit allgemeinen Aspekten der Mikrosystemtechnik und den Grundlagen der Piezoelektrizität.

2.1 Aspekte der Mikrosystemtechnik

Mit einer ganzen Reihe neuer Produkte [WL98], hat die MST während der letzten 20 Jahre den Übergang aus dem Laborstadium an den Markt geschafft. Die Grundlagen der MST sind bereits in einer Fülle von Büchern ausführlich beschrieben, auf die an dieser Stelle lediglich verwiesen wird [Mad02, Mes04, ME01, WM01, Sen01]. Bereits 1988 wurde der Begriff „Mikrosystemtechnik“ (MST) durch Prof. Heuberger geprägt [Heu89]. Im englischen Sprachraum wird hingegen synonym der Begriff „Micro Electro Mechanical Systems“ (MEMS) verwendet.

Die MST kann grundsätzlich in zwei Bereiche unterteilt werden: Sensorische Systeme, womit Daten der Umwelt erfasst werden, und aktuatorische Systeme, die auf die Umwelt einwirken. Generell können die Ein- und Ausgangsgrößen von Mikrosystemen physikalische und chemische Größen sein, lediglich die Richtung des Signalfusses unterscheidet einen Sensor von einem Aktuator. Am stärksten verbreitet sind allerdings Sensoren bzw. Aktuatoren die elektrische Ausgangs- bzw. Eingangsgrößen nutzen.

Im Vergleich zur Sensorik ist die Aktuatorik ein relativ junges Gebiet der MST. Für Mikroaktuatoren kommen auch Antriebsprinzipien in Frage, die in der „Makrowelt“ keine Bedeutung haben. Diese unterschiedlichen Einsatzmöglichkeiten der Antriebsprinzipien beruhen auf dem so genannten Skalierungsgesetz [Mad02, Mes04], aus dem sich verschiedene Antriebsarten ergeben, die für die MST von Interesse sind. Tabelle 2.1 gibt einen kurzen Überblick, der allerdings keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

Aus Tabelle 2.1 geht hervor, dass der piezoelektrische Effekt die Vorteile des elektrostatischen und des thermischen Antriebs vereinigt. Er ist das Mittel der Wahl, wenn es sich um Aktuatoren handelt, die sowohl schnell, als auch kraftvoll agieren müssen. Der größte Nachteil dieses Antriebs sind die vergleichsweise kleinen Auslenkungen im ppm-Bereich. Die maximale Dehnung ε_λ einer frei beweglichen piezoelektrischen Keramik wird in erster Näherung von dem piezoelektrischen Koeffizienten $d_{k\lambda}$ und der Feldstärke $\vec{E}_{Betrieb}$ bestimmt, die im Betrieb angelegt werden kann ($\vec{E}_{Betrieb} < \vec{E}_{max}$). Sie beträgt je nach Material zwischen 100 ppm und 1600 ppm, bezogen auf die Abmessungen. Ist eine „out of plane“¹ Bewegung gewünscht, so ist

¹Bewegung in vertiakler Richtung zur Substratoberfläche.

Gruppe	Physikalisches Wirkprinzip	Dy	$\frac{dE}{dV}$	F	U_A	s	P	sonstiges
Festkörper-Antriebe	piezoelektrisch	++	+	++	o	-	+	komplexe Materialien
	magnetostraktiv	+	-	+	+	-	--	komplexe Materialien
	thermoelektrisch	-	--	++	+	o	--	
	Form-Gedächtnis	--	o	++	+	+	--	komplexe Materialien
Feld-Antriebe	elektromagnetisch (Reluktanzprinzip)	+	--	--	o	o	-	
	elektrodynamisch (Lorenzkraft)	+	--	-	o	+	--	aufwändiger Prozess
	elektrostatisch	++	+	--	--	-	++	empfindlich geg. Partikel

TABELLE 2.1: Übersicht der Antriebsprinzipien die aufgrund des Skalierungsgesetzes in der MST grundsätzlich von Interesse sind. Dy: Dynamik, $\frac{dE}{dV}$: Energiedichte, F: Kraft, U_A : Antriebsspannung, s: Weg, P: Leistungsaufnahme.

die maßgebliche Dimension die Schichtdicke, die typischerweise im Bereich einiger Mikrometer liegt. Bei einer Schichtdicke von beispielsweise $10\text{ }\mu\text{m}$ und einer relativen Dehnung von 1500 ppm, ergibt sich näherungsweise ein Auslenkung von $w = 15\text{ nm}$. Dieses einfache Beispiel zeigt bereits deutlich, dass die direkten Auslenkungen, die mit einem piezoelektrischen Material erzeugt werden können für die meisten Anwendungen der MST, um mehrere Größenordnungen zu klein sind. Wird jedoch der piezoelektrische Antrieb um eine mechanische Übersetzung erweitert, so kann die Auslenkung des Aktuators um den entsprechenden Übersetzungsfaktor vervielfacht werden. Beispiele hierfür sind die in Abbildung 2.1 dargestellten mono- oder bimorphen Anordnungen.

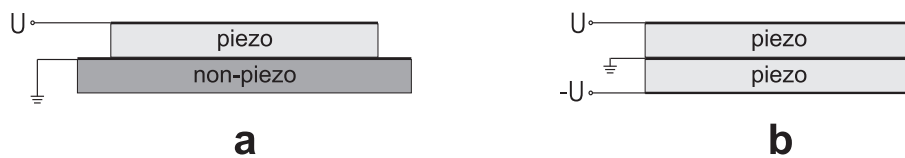


ABBILDUNG 2.1: Zwei gebräuchliche Anordnungen um Aktuatoren mit piezoelektrischen Materialien zu erzeugen. **a** Mono- oder Unimorph, **b** Bimorph.

2.2 Grundlagen der Piezoelektrizität

2.2.1 Der direkte und der reziproke piezoelektrische Effekt

Unter der Piezoelektrizität² wird die lineare elektromechanische Wechselwirkung zwischen dem mechanischen und dem elektrischen Zustand in Kristallen verstanden, die kein Symmetriezentrum besitzen. Vom direkten piezoelektrischen Effekt ist die Rede, wenn eine mechanische Deformation eines piezoelektrischen Körpers von einer zu ihr proportionalen Änderung der elektrischen Polarisation begleitet wird. Der reziproke piezoelektrische Effekt bedeutet das Auftreten innerer mechanischer Spannungen, die zum wirkenden äußeren Feld proportional sind.

Der piezoelektrische Effekt kann an einer senkrecht zur kristallographischen x-Achse herausgeschnittenen Quarzplatte (X-Quarzplatte) gut veranschaulicht werden (Abb. 2.2). Die wirkende Kraft \vec{F} deformiert die Quarzplatte und bewirkt infolge des direkten piezoelektrischen Effektes eine elektrische Polarisation \vec{P} . Beim reziproken piezoelektrischen Effekt erzeugt das äußere elektrische Feld \vec{E} zwischen den Elektroden die mechanische Spannung, welche die Quarzplatte deformiert.

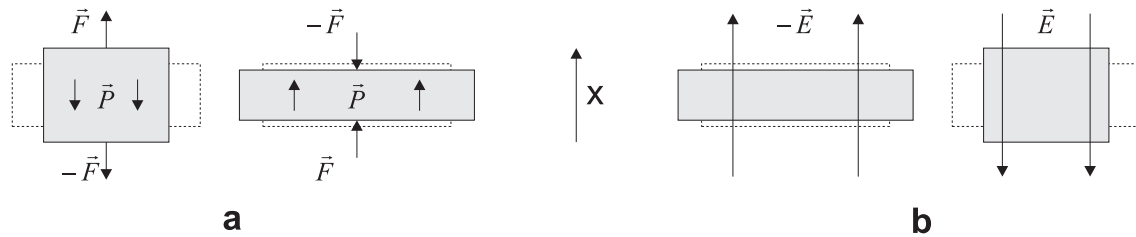


ABBILDUNG 2.2: Schema des piezoelektrischen Effektes in einer X-Quarzplatte (Rechtsquarz). **a** Direkter piezoelektrischer Effekt, **b** Reziproker piezoelektrischer Effekt.

Zwischen direktem und reziprokem piezoelektrischen Effekt besteht ein enger Zusammenhang. Die piezoelektrischen Konstanten beider Effekte sind entgegengesetzt gleich. D.h., die durch den direkten piezoelektrischen Effekt erzeugte elektrische Polarisation hat eine solche Richtung, dass die mechanische Spannung gegen die primäre, den direkten piezoelektrischen Effekt auslösende Deformation, wirkt. Ebenso gilt umgekehrt: Die durch den reziproken piezoelektrischen Effekt verursachte Deformation muss aufgrund des direkten piezoelektrischen Effektes sekundär der primären elektrischen Polarisation entgegenwirken.

2.2.2 Die Entdeckung der Piezoelektrizität

Die Piezoelektrizität wurde von den Brüdern Pierre und Jacques Curie im Jahre 1880 beschrieben [JC80]. Der pyroelektrische Effekt war schon vorher bekannt: In Indien und auf Ceylon³ wurde seit Urzeiten beobachtet, dass Turmalinkristalle, die in Glutasche liegen, die Ascheteilchen zuerst anziehen und nachher abstoßen. Kaufleute brachten am Anfang des 18.

²gr.: Druckelektrizität.

³seit 1972 Sri Lanka.

Jahrhunderts den Turmalinkristall nach Europa. Das Verhalten des Kristalls veranlasste 1747 Linné, Turmalin als „lapis electricus“⁴ zu bezeichnen. Im folgenden Jahrhundert bemühten sich einige Forscher, darunter Becquerel, einen Zusammenhang zwischen der mechanischen Druckwirkung und der Elektrizität zu finden. Becquerel war sich darüber im Klaren, dass ein solcher Zusammenhang vor allem bei Kristallen zu erwarten war. Seine Ergebnisse waren jedoch widersprüchlich. Dies lag in erster Linie an unzureichenden Versuchsanordnungen, welche im wesentlichen zum Auftreten der Reibungselektrizität führten.

Pierre und Jacques Curie entdeckten den direkten piezoelektrischen Effekt zuerst an besagtem Turmalinkristallen. Sie stellten fest, dass der in bestimmten Richtungen angelegte Druck an gegenüberliegenden Kristallflächen ungleichnamige elektrische Oberflächenladungen hervorruft, die dem wirkenden Druck proportional sind. Diesen Effekt bezeichneten sie als Polarelektrizität. Später machten sie die selben Beobachtungen an Quarz und an weiteren Kristallen, die ebenfalls kein Symmetriezentrum besitzen. Aufgrund thermodynamischer Überlegungen, wurde der reziproke piezoelektrische Effekt zuerst von Lippmann [JT80] vorausgesagt und unmittelbar danach durch die Gebrüder Curie auch experimentell bestätigt. Die heute übliche Bezeichnung „piezoelektrischer Effekt“ wurde von Hankel [JT80] vorgeschlagen.

2.2.3 Anwendungen der Piezoelektrizität

Über das erste Drittel ihrer nun über hundertjährigen Geschichte hinaus fand die Piezoelektrizität kaum technische Anwendung. Langevin [Lan42] benutzte eine piezoelektrisch erregte Quarzplatte als Sender und später auch als Empfänger von Ultraschallwellen für die Messung der Meerestiefe sowie zur Suche nach Objekten unter der Wasseroberfläche. Durch diese Echomethode eröffnete er für die Piezoelektrizität ein umfangreiches Einsatzgebiet - die Ultraschalltechnik [Ber54, Mas50].

Die Untersuchung der Möglichkeiten unterseeischer Nachrichtenübermittlung mit Ultraschallwellen gab Anlass zum Studium piezoelektrischer Resonanzerscheinungen. Cady [Cad21] und Pierce [Pie23] erkannten die Vorteile piezoelektrischer Resonatoren. Anderen Elementen gegenüber sind diese durch einen sehr kleinen mechanischen Verlustfaktor und deshalb durch eine geringe Bandbreite ausgezeichnet. Darüberhinaus lassen sich aus bestimmten Kristallschnitten piezoelektrische Resonatoren mit einem sehr kleinen Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz herstellen. So ist heute die Hochfrequenz- und Nachrichtentechnik ein wichtiges Anwendungsgebiet der Piezoelektrizität. Piezoelektrische Resonatoren werden hier als frequenzbestimmende Elemente in Oszillatoren, Frequenzfiltern, Radiosendern, Quarzuhren und Computern verwendet [Cad64, Hei46, Mas42, Sch38].

Alle bisher genannten Anwendungen sind Stand der Technik und allesamt der „Makrowelt“ zugehörig, die im eigentlichen Sinne nichts mit der MST gemein hat.

Wegen der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Vorteile des piezoelektrischen Antriebs kommt dieser auch in der MST zum Einsatz. Sowohl Sensoren als auch Aktuatoren, die auf Funktionskeramiken wie z.B. AlN, ZnO oder PZT nutzen, werden bereits zum Teil mit den Techniken der MST hergestellt.

⁴elektrischer Stein.

Auch in einer um piezoelektrische Schichten erweiterten MST stellt die Schalltechnik ein wichtiges Anwendungsfeld dar. Grundsätzlich aber ist die Miniaturisierung von Lautsprechern nur eingeschränkt möglich, da eine optimale Schallübertragung nur dann gewährleistet ist, wenn die mechanische Impedanz des Lautsprechers annähernd gleich dem Strahlungswiderstand der Luft ist. Diese Impedanzanpassung setzt aber voraus, dass der Umfang der Membran zumindest genauso gross ist wie die längste abzustrahlende Wellenlänge [Ten89]. Da sich Wellenlänge und Frequenz antiproportional zueinander verhalten, lassen sich tiefe Frequenzen zunehmend schwerer übertragen:

$$\lambda = \frac{c_s}{f} \quad (2.1)$$

Dieser physikalische Zusammenhang ist die Ursache dafür, dass der Schwerpunkt innerhalb dieses Bereichs in der Ultraschalltechnik zu finden ist [JB97, FA04, Yam02, YR02, Mur01]. Trotzdem beschäftigen sich weitere Arbeiten mit akustischen Sensoren und Aktuatoren, welche im Bereich des hörbaren Schalls arbeiten. So existieren eine Reihe von Lösungsansätzen für piezoelektrische Mikrophone [HZ03, SL98a, RR93] und Lautsprecher [SL98a, CHH00, SK03, CHH01, SL98b].

Darüber hinaus können piezoelektrische Mikrophone auch genutzt werden, um Gase photoakustisch zu detektieren [NL04], denn das Auflösungsvermögen von Vibrationssensoren, basierend auf einem piezoelektrischen Resonator, kann im Femtogramm-Bereich liegen [WP06]. Weitere interessante Verwendungen, die allerdings noch Gegenstand der Forschung und Entwicklung sind, sind Resonatoren [Dub03], verstimmbare Beugungsgitter [CW02], Ultraschallmotoren [PM95, Mur00] und Beschleunigungssensoren [KK01, SB01]. Neben diesen gibt es aber auch eine Reihe anderer Beispiele, die in ihrem Entwicklungsstand weiter fortgeschritten sind: Generatoren [TS04, PM04, PGJ01], Transformatoren [DV04], taktile Sensoren [LD03], Mikrospiegel [AS99, YY01b, JT02, EHY03] und Schalter für RF-MEMS [IK04, SG03, HCL05].

Auch auf dem Gebiet der Tintenstrahl Drucktechnik für den digitalen Hochgeschwindigkeitsdruck lassen sich eindeutige Trends in Richtung piezoelektrischer Entwicklung ausmachen. So gibt es bereits piezoelektrisch getriebene Tintenstrahl Druckköpfe die kommerziell erhältlich sind [JB02a, JB02b, JB02c], die jedoch nicht mit den Mitteln der MST hergestellt werden. Echte mikrosystemtechnische Lösungen, auf der Grundlage der Siliziumtechnologie, für diesen Bereich sind noch Gegenstand der Forschung und Entwicklung [CYL06, GP02].

2.2.4 Entwicklung der Theorie des piezoelektrischen Effektes

Der piezoelektrische Effekt kann entweder vom makrophysikalischen, d.h. phänomenologischen, oder vom mikrophysikalischen, d.h. atomistischen Standpunkt aus beschrieben werden. Beide Ansätze repräsentieren gleichzeitig zwei wichtige Entwicklungsphasen der Festkörperphysik.

Der phänomenologische Standpunkt führt zu einer thermodynamischen Beschreibung der Effekte in den Kristallen, wobei die Symmetrie der Kristalle eine entscheidende Rolle spielt. Die Basis dieser Entwicklungsphase der Festkörperphysik bildet das Lehrbuch der Kristallphysik von Voigt [Voi10], das im Jahre 1910 erschien. Die Weiterentwicklung der thermodynami-

schen Theorie mag für einen Physiker vielleicht nicht so reizvoll wie die Ausarbeitung der mikrophysikalischen Modelle sein, sie hat jedoch eine ganz besondere Bedeutung für sämtliche technischen Anwendungen.

Die Grundlagen einer thermodynamischen Theorie des elastischen Dielektrikums wurden erst in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts durch die Arbeiten von Toupin [Tou56], Grindlay [Gri70] und anderen [RT64, CT65] gelegt, jedoch stellt die experimentelle sowie die theoretische Untersuchung der nichtlinearen Effekte in Dielektrika noch heute ein aktuelles Problem dar (siehe z.B. [DX02a, DX02b]).

Die atomistische Theorie stellt sich die Aufgabe, die piezoelektrischen ebenso wie die anderen physikalischen Eigenschaften der Materie von den quantenmechanischen Grundlagen aus zu verstehen und zu berechnen. Dazu müssen nicht nur die Eigenschaften der Atome und ihre Ruhelagen bekannt sein, sondern auch deren Bewegungen berücksichtigt werden. Die dynamische Gittertheorie behandelt das ganze Kristallgitter als ein einziges quantenmechanisches System.

Der erste Versuch, eine atomare Theorie der Piezoelektrizität aufzustellen, wird Lord Kelvin [Kel93] zugeschrieben. Schrödinger versuchte, aufgrund der Debeye'schen Theorie der elektrischen Polarisierung die Größenordnung der piezoelektrischen Konstanten von Quarz und Turmalin abzuschätzen. Aber erst Born [MB54] fand eine prinzipielle Lösung im Rahmen seiner dynamischen Theorie des Kristallgitters.

3 Syntheseverfahren

Seit ca. 20 Jahren ist die Herstellung von PZT-Schichten Gegenstand der Forschung. So wundert es nicht, dass eine Fülle von Verfahren hierzu bereits untersucht wurden. Generell lassen sich die Verfahren in drei Kategorien einteilen – Dünnschicht-, Dickschichtverfahren und solche, welche massive Keramiken nutzen. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Verfahren, anhand obiger Kategorien, kurz vorgestellt und eine Übersicht zum Stand der Technik gegeben. Abschließend folgt eine vergleichende Bewertung der Syntheseverfahren. Die piezoelektrischen Koeffizienten d_{ij} werden dabei in sowohl in $\frac{\text{pC}}{\text{N}}$ als auch in $\frac{\text{pm}}{\text{V}}$ angegeben. Beide Einheiten lassen sich auf identische SI-Einheiten zurückführen. Die unterschiedlichen Angaben geben aber einen wertvollen Hinweis auf den zur Charakterisierung genutzten Effekt (direkt oder indirekt).

3.1 Metalorganic Chemical Vapour Deposition

Metalorganic Chemical Vapour Deposition (MOCVD) ist ein verwendeter Dünnschicht-Prozess der Siliziumtechnologie, auch wenn die Anzahl der nicht-metallischen CVD Prozesse deutlich überwiegt. Schichten die mit einem CVD-Verfahren hergestellt wurden, besitzen grundsätzlich gute Eigenschaften im Hinblick auf die Homogenität bezogen auf die chemische Zusammensetzung und die Schichtdicke. Nachteilig ist hingegen die hohe Toxizität der benötigten Bleiorganischen-Verbindungen in der Gasphase. Um diesen Prozess für Mensch und Umwelt sicher durchführen zu können, ist daher ein erheblicher apparativer Aufwand notwendig. Trotzdem gibt es einige Forschungsgruppen, die sich mit diesem Thema beschäftigen.

Jones et al. [Jon99] berichten von einer Beschichtungsrate von $2 \frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$ und einer relativen Abweichung der Stöchiometrie von $\pm 4\%$ bei einer Substrattemperatur von 525°C . Da ein CVD Prozess den so genannten Batchprozessen¹ zuzuordnen ist und somit bis zu 200 Wafer pro Prozess beschichtet werden können, erscheint eine Beschichtungsrate von $2 \frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$ auf den ersten Blick durchaus ökonomisch attraktiv. In einem CVD-Prozess werden generell nicht nur die Substrate, sondern auch die Reaktorwände beschichtet. Ab einer gewissen Dicke neigen diese Streubeschichtungen zur Delamination und führen somit zur Verunreinigung des Reaktors. Um diese Partikelbildung zu vermeiden, müssen CVD-Reaktoren in regelmäßigen Abständen gereinigt werden. Diese Reinigung, wenn sie technisch überhaupt möglich ist, ist zeitaufwändig. Die dadurch entstehenden Standzeiten müssen also in die Kalkulation der effektiven Beschichtungsrate mit einfließen.

¹meint das gleichzeitige bearbeiten von mindestens 25 Wafern (ein Fertigungslos).

Jeong et al. geben eine gute Übersicht über existierende PZT-MOCVD Prozesse [Jeo03]. Hier werden diverse Precursoren auf ihre Eignung zur Synthese von PZT für FeRAM² Anwendungen untersucht. In solchen Anwendungen kommt es weniger auf die Wachstumsrate ($0,3 \dots 1,5 \frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$) an, da typische Schichtdicken lediglich 50 nm betragen.

3.2 Keramikverfahren

Keramikverfahren nutzen massive kommerziell erhältliche Funktionskeramiken mit einer Dicke von typischerweise $200 \mu\text{m}$. Im ersten Fall wird die PZT-Keramik anodisch [KT98] oder eutektisch [KT02b] auf einen Wafer gebondet und im Anschluss bis zu $20 \mu\text{m}$ herunter geschliffen und darauf durch Sägen strukturiert. Ein Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Nutzung qualitativ hochwertiger Keramik. Ein Nachteil hingegen ist die Keiligkeit des verwendeten Materials und die damit verbundene Schichtdickenschwankung sowie die Neigung zur Delamination bzw. zu Materialausbrüchen während des Schleifens, was dieses Verfahren technisch aufwändig werden lässt.

In einem zweiten Ansatz wird die kommerzielle PZT-Keramik als Substrat verwendet [HD99, HD98]. Die mikromechanischen Strukturen werden dann mit dem LIGA³-Verfahren oder mit UV-Lithographien auf der Keramik erzeugt. Der Vorteil ist wiederum der Einsatz einer hochwertigen Keramik, von Nachteil sind große Antriebsspannungen und eine geringe Auflösung der Strukturen, welche durch die hohe Rauheit des Substrates bedingt ist. Aufgrund einer schlechter Adressierbarkeit lassen sich außerdem keine hochintegrierten Mikrosysteme erzeugen.

3.3 Hydrothermalsynthese

Die Hydrothermalsynthese ist ein Dünnschichtverfahren, das ursprünglich aus der Geologie stammt [KB01]. Mit ihm kann unter geeigneten Bedingungen PZT aus einer wässrigen, basischen Lösung auf Titan abgeschieden werden. Neben Kaliumhydroxid befinden sich die drei Metalle Blei, Zirkonium und Titan in unterschiedlichen Konzentrationen in der Lösung. Die wässrige Lösung wird mit dem Substrat bei Temperaturen unter 200°C für mehrere Stunden autoklaviert. Der verwendete Autoklav sollte dabei innenseitig mit einem Teflonmantel beschichtet sein, da die Lösung für gewöhnlich pH-Werte größer 11 aufweist und ansonsten störende Verunreinigung aus den Kammerwänden ausgelöst würden und somit den Prozess behindern würden.

Ohba et al. haben einen zweistufigen Prozess zur Synthese von PZT auf Titan entwickelt [KS91]. In einer ersten Phase bei 150°C wird für 24 h auf die Zugabe von Titan in der Lösung verzichtet, da es hier von dem Substrat selbst zur Reaktion beigesteuert wird. In diesem ersten Prozessschritt soll die Keimbildung stattfinden und damit eine gute Haftung zum Substrat aufgebaut werden [YO94]. In einem anschließenden zweiten Schritt findet dann für 48 h bei 120°C das eigentliche Schichtwachstum statt. In weiteren Publikationen [YO93, YO99]

²Ferroelectric Random Access Memory.

³Lithographie, Galvanik und Abformung

beschreibt Ohba eine Verfeinerung des Verfahrens durch die mehrmalige Wiederholung des Beschichtungsprozesses, um größere Schichtdicken zu erhalten. Auf diese Weise wurde eine PZT-Schicht von $23\text{ }\mu\text{m}$ Dicke innerhalb einer Prozesszeit von 120 h hergestellt. Um das ständige Neubefüllen des Autoklaven zu vermeiden, wurde in weiteren Arbeiten ein speziell entwickelter Autoklav mit kontinuierlicher Chemieversorgung vorgestellt [YO95], der Schichten mit einem piezoelektrischen Koeffizienten von $d_{31} = 94\text{ }\frac{\text{pC}}{\text{N}}$ erzeugen kann.

Eine weitere einstufige Hydrothermalsynthese bei $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 24 h bis 30 h ist von Euphrasie et al. beschrieben [SE03]. Die so hergestellten PZT-Schichten sind $5\text{ }\mu\text{m}$ bis $10\text{ }\mu\text{m}$ dick und weisen einen piezoelektrischen Koeffizienten d_{33} von $120\text{ }\frac{\text{pm}}{\text{V}}$ auf. Jedoch wird auch von einer schlechten Reproduzierbarkeit des Prozesses und einem nicht messbaren d_{31} berichtet.

Neben einer geringen Abscheidetemperatur ($\vartheta < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), der in situ Kristallisation und Polarisation und dem relativ bescheidenen apparativen Aufwand, ist die Batch-Tauglichkeit der größte Vorteil der Hydrothermalsynthese von PZT und macht sie zu einem kostengünstigen Prozess. Jedoch liegen auch systembedingte Probleme vor, so dass es nicht verwundert, dass die Arbeiten der Gruppe um Ohba nach ca. 10 Jahren intensiver Forschung eingestellt wurden. So ist z.B. die Stöchiometrie der Schichten in weiten Teilen willkürlich und nicht beeinflussbar. Auch wird von geringen Dichten, zu kleinem E-Modul und mäßigen elektrischen Eigenschaften wie kleiner relativer Permittivität und einem hohen Verlustfaktor berichtet, was bei Betrachtung der Abbildung 3.1 unmittelbar einsichtig ist. Hier wird sofort deutlich, dass hydrothermale PZT Schichten sehr große Rauheiten aufweisen, so dass anschließende lithografische Prozesse nur durch ein voriges Schleifen und Polieren ermöglicht werden können.

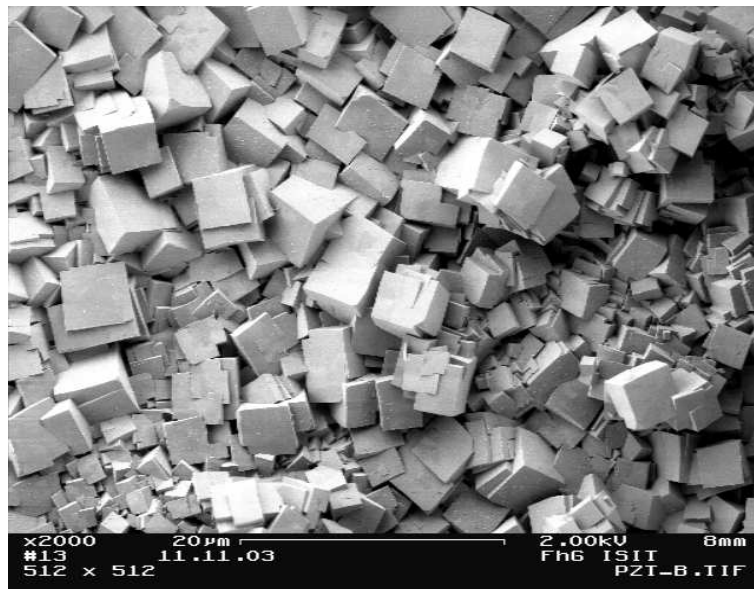


ABBILDUNG 3.1: PZT-Schicht, welche in einem zu [MK00] analogen Versuchsaufbau mittels Hydrothermalsynthese am ISIT hergestellt wurden.

3.4 Pulsed Laser Deposition

Unter Pulsed Laser Deposition (PLD) wird die Abscheidung von Schichten durch Laserablation verstanden. Hierzu werden sowohl das Target, als auch das Substrat in einem Rezipienten platziert. Das Target wird mit einem Laser großer Intensität bestrahlt ($\approx 100 \frac{\text{MW}}{\text{cm}^2}$) und dabei abgetragen. Das abgetragene Material wechselwirkt mit der Laserstrahlung und wird dabei ionisiert und beschleunigt. Es expandiert und wird durch das Prozessgas verzögert, wodurch chemische Reaktionen in der Gasphase möglich werden. Die auf das Substrat auftreffenden Teilchen bilden schließlich die Schicht. Um Diffusionsprozesse zu ermöglichen und damit einen Einbau der Teilchen in eine kristalline Schicht zu gewährleisten, wird das Substrat geheizt. Besonders gute Ergebnisse werden mit dem Einsatz von UV-Lasern (Excimerlaser) erreicht, da deren Strahlung eine hohe Photonenenergie besitzt, welche von einer Vielzahl von Materialien absorbiert wird. Darüber hinaus werden transversal angeregte CO_2 -Laser, gütegeschaltete Nd:YAG-Laser und zunehmend auch femto-Sekunden gepulste Laser als Strahlungsquelle für die PLD eingesetzt.

Das PLD-Verfahren wird in der Materialwissenschaft eingesetzt, um neuartige Werkstoffe mit komplexer Zusammensetzung (Keramiken, wie beispielsweise der Hochtemperatursupraleiter YBaCuO) oder besondere metastabile Strukturen (beispielsweise amorpher diamantähnlicher Kohlenstoff, DLC^4) oder spezielle ferromagnetische Funktionsschichten (AMR^5 -, GMR^6 - oder GMI^7) herzustellen. Bei der Synthese von PZT mittels PLD-Verfahren wird üblicherweise ein keramisches Target [Liu99] verwendet. Um sicher zu stellen, dass die freigesetzten Partikel vollständig oxidiert sind, erfolgt die Abscheidung unter einem erhöhten Sauerstoff-Partialdruck [Liu99, Kim01].

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass auch komplizierte Stöchiometrien der gewünschten Materialien weitestgehend identisch übertragen werden können (vgl. [RK99]). Auch ist die Herstellung von vielschichtigen Lagen (multilayers) mit dem PLD-Verfahren vergleichsweise einfach umzusetzen.

Als nachteilig zu bewerten ist die Neigung zur Tröpfchenbildung des Materials auf dem Substrat und ein vergleichsweise hoher apparativer Aufwand. Außerdem lassen sich mit dem PLD-Verfahren lediglich lokal begrenzte Beschichtungen innerhalb eines vertretbaren ökonomischen Aufwandes durchführen [PV00].

3.5 Siebdruck

Siebdruck ist ein gängiges Verfahren zur Fertigung keramischer Dickschichten und keramischer Strukturen auf nahezu beliebigen Substraten. Zum Siebdruck eignen sich praktisch alle Keramiken in Pulverform, nachdem sie zunächst in ein – üblicherweise organisches – Bindemittel eingebracht und anschließend zu einer hochviskosen Siebdruckpaste verarbeitet wurden. Die keramischen Strukturen entstehen schließlich durch Pyrolysieren des Binders und anschließen-

⁴Diamond Like Carbon.

⁵Anisotropic Magneto Resistance.

⁶Giant Magneto Resistance.

⁷Giant Magnetic Inductance.

dem Sintern, im Falle des PZT bei Temperaturen um 1000 °C.

Vorteile der Siebdrucktechnik sind die Möglichkeit zur in situ Strukturierung und ein vergleichsweise geringer technischer Aufwand. Nachteil hingegen ist die Beherrschbarkeit des Sinterprozesses. Da sich praktisch keine völlig gleichmäßige Verteilung der Pulverpartikel erzielen lässt, verdichten sich die gedruckten Schichten ungleichmäßig und bekommen Risse. Auch die Schrumpfung der Materialien muss genauestens beachtet werden. Jede Nachbearbeitung der gehärteten und spröden Keramik nach dem Sintern ist kostenaufwändig, wie z.B. das Schleifen. Durch Erhöhung des Feinkornanteils oder durch Zugabe von so genannten Sinterhilfen kann die Sintertemperatur herabgesetzt werden [Wol00, ER00]. Außerdem ist die Strukturierung stark in ihrer Auflösung (ca. 100 μm) begrenzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine experimentelle Studie zur Herstellung von PZT mittels Siebdruck durchgeführt. Hierzu wurden Siliziumwafer mit verschiedenen Materialien als Grundlektrode vorbereitet und am Fraunhofer IKTS Dresden mit PZT beschichtet. Der erste Typ einer Grundlektrode, mit dem bereits seitens des IKTS positive Erfahrungen vorlagen, bestand aus 20 μm dickem Gold, welches ebenfalls in einem Siebdruckverfahren auf den Wafer aufgebracht wurde. Die zweite Grundlektrode bestand aus einer Gold-Tantal Plating-Base auf der im Anschluss 5 μm Gold galvanisch abgeschieden wurden. Die dritte Grundlektrode bestand aus einem Stapel von drei verschiedenen Metallen (10 nm Ta, 100 nm Pt und 5 nm Ti), wobei Tantal als Haftvermittler, Platin als eigentliche Grundlektrode und Titan als Keimbildungsschicht fungierten. Zwischen dem Siliziumwafer und der jeweiligen Grundlektrode befand sich eine Diffusionsbarriere, bestehend aus 650 nm thermischen Oxid und 150 nm Siliziumnitrid. Auf die Substrate wurde dann durch ein Sieb eine PZT-Schicht gerakelt, diese pyrolysiert und anschließend bei 1050 °C gesinternt. Die abschließende PZT-Schichtdicke betrug dabei etwa 60 μm . Bei den Proben des Typs zwei und drei, kam es zu Blasenbildung in der Grundlektrode, Delamination der PZT-Schicht und zu unerwünschten Reaktionen zwischen Blei und Silizium. Lediglich die Proben mit 20 μm Au als Grundlektrode erwiesen sich aus technischer Sicht als brauchbar, allerdings ist bei größeren Stückzahlen eine solche Grundlektrode wirtschaftlich nicht vertretbar.

Abbildung 3.2 zeigt ein typisches Ergebnis einer Probe des Typs drei, an dem zwei negative Phänomene sichtbar werden. Zum einen kommt es aufgrund des o.g. Materialschwundes während des Sinterns zu Verspannungen. Diese Verspannungen können so groß werden, dass die PZT Schicht delaminiert. Zum anderen ist eine deutliche Reaktion bzw. Diffusion von Blei und Silizium an den Stellen zwischen den PZT Strukturen zu sehen, von der bereits an anderer Stelle berichtet wurde [JP05, SB99]. Neben der Verwendung von vergleichsweise dickem Gold als Grundlektrode könnte eine weitere mögliche Abhilfe hierfür eine 10 – 15 μm dicke Glasschicht sein [RM97].

An den vorhandenen PZT-Strukturen wurden im Anschluss elektrische Messungen durchgeführt. So wurden typische relative Permittivitäten von $\epsilon = 1700$, Remanenzen zu $P_r = 7 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ und Koerzitivfeldstärken von $E_c = 1 \frac{\text{kV}}{\text{mm}}$ ermittelt.

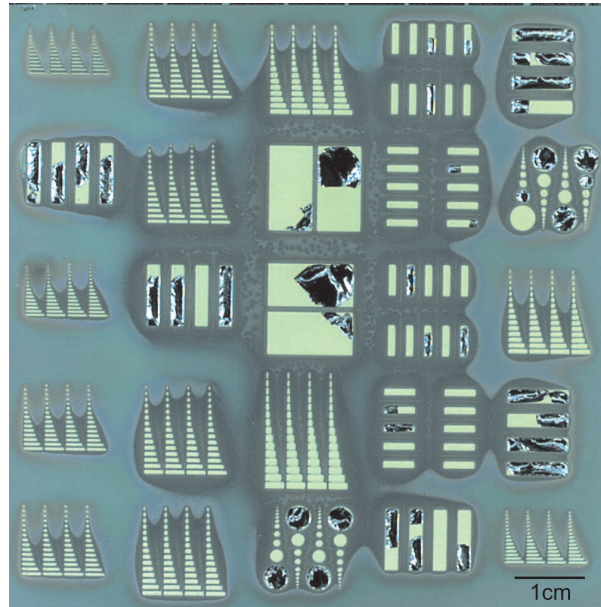


ABBILDUNG 3.2: Diese PZT Dickschicht ist mittels eines Siebdruckverfahrens hergestellt worden. Zwei Arten von Defekten (Abplatzungen und Silizidbildung) werden sichtbar.

3.6 Sol-Gel Verfahren

Der Sol-Gel Prozess, erstmals 1846 beobachtet [Dis88], ist ein Verfahren zur Synthese von Gelen auf der Basis eines Sols (Sol-Gel). Die Produkte des Prozesses sind sehr feine Pulver, monolithische Keramiken und Glase, Kermamikfasern, dünne Beschichtungen und Aerogele. Jedes dieser Produkte kann, je nach Details im Verfahrensablauf, ein breites Spektrum unterschiedlicher Eigenschaften aufweisen, weshalb der Sol-Gel Prozess eine wichtige Rolle in der Materialforschung spielt. Heute ist die Synthese von dünnen Schichten eines der wichtigsten Anwendungsfelder von Sol-Gel Verfahren. Die erste Publikation zu diesem Thema wurde 1939 publiziert [Dis88].

Das Sol wird hergestellt, indem Feststoffpartikel mit einem Durchmessers von wenigen hundert Nanometern in einer Flüssigkeit gelöst werden. Diese Ausgangsmaterialien werden auch als Precursor bezeichnet. Bei typischen Sol-Gel Prozessen kommt es zu einer Vielzahl von Hydrolyse- und Polymerisationsreaktionen, welche die Bildung einer kolloidalen Lösung zur Folge haben. Die Partikel kondensieren daraufhin zu einem Gel. Diese Vernetzung fixiert die einzelnen Bestandteile des Sol-Gels auf atomarer Ebene, was zu einer hohen Homogenität in den Schichten führt.

Das Sol-Gel wird üblicherweise durch Spin- oder Dip-coating auf das Substrat aufgetragen. Anschließend folgen Trocknungs-, Pyrolyse- und Sinterprozesse. Der Trocknungsprozess findet üblicherweise bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur [TI02] und 125 °C [NL03] statt. Die Pyrolyse läuft bei 350 °C [NL03] bis 500 °C [TI02] ab. Während des anschließenden Sinterns steigt die Temperatur auf 600 °C [KA93] bis 700 °C [HK02].

Pro Beschichtungszyklus werden Schichtdicken zwischen 24 nm [KA93] und 67 nm [TI02]

erreicht. Um die Gesamtschichtdicke zu steigern, kann diese Abscheidesequenz theoretisch beliebig oft wiederholt werden. Praktisch ist es aber so, dass typische Sol-Gel PZT-Schichten lediglich Dicken zwischen $0,5\,\mu\text{m}$ und $2\,\mu\text{m}$ aufweisen [NL03]. Dickere Schichten neigen zur Bildung von so genannten Schwindungsrissen, da Gele stets einen hohen Flüssigkeitsanteil aufweisen. Eine Methode um dieses Problem zu umgehen und somit dickere Schichten herstellen zu können, ist das bewusste Herstellen von porösen Schichten. Dies wiederum senkt die Härte der Schichten und damit das piezoelektrische Modul e_{31} bzw. den piezoelektrischen Koeffizienten d_{31} [NL03]. Darüber hinaus steigt mit zunehmender Anzahl der Schichten die Wahrscheinlichkeit Defekte (Fremdkörper) in die wachsende Schicht einzubauen. Zusätzlich wird von vertikalen Inhomogenitäten in der Schichtzusammensetzung [NL03] und von der Neigung zur Porenbildung mit zunehmender Schichtanzahl berichtet.

Auch aus wirtschaftlicher Sicht, bedingt durch den vergleichsweise hohen Zeitaufwand, sind Mehrfachbeschichtungen ab Schichtdicken größer $1\,\mu\text{m}$ als problematisch einzustufen. Trotzdem arbeiten eine Vielzahl von wissenschaftlichen Arbeitsgruppen an der Prozessoptimierung zur Synthese dicker PZT-Schichten. Ledermann et al. berichten von 16 bzw. 64 Beschichtungszyklen und erreichen damit Gesamtschichtdicken von $1\,\mu\text{m}$ bzw. $4\,\mu\text{m}$ [NL03]. Iijima et al. haben einen Prozess mit insgesamt 150 aufeinander folgenden Zyklen entwickelt und erzielen auf diese Weise Gesamtschichtdicken von sogar $10\,\mu\text{m}$ [TI02].

3.7 Sol-Schlicker Verfahren

Der Begriff Sol-Schlicker⁸ umfasst Hybrid-Verfahren auf der Basis von Sol-Gel Methoden, deren Zielsetzung das Erreichen größerer Schichtdicken ist. Durch Einlagerung reaktionsträger PZT-Pulver wird versucht die Schwindung und damit die Rissbildung zu minimieren und so, im Vergleich zum reinen Sol-Gel Verfahren, höhere Schichtdicken pro Abscheidezyklus zu erlangen. Typische Schichtdicken pro Zyklus liegen bei $2\,\mu\text{m}$ bis $10\,\mu\text{m}$. Damit stellt dies Verfahren ein Bindeglied zwischen Siebdruck und Sol-Gel Verfahren dar.

Auf diese Weise hergestellte Schichten sind allerdings häufig von geringer Qualität. Jeon et al. beschreiben poröse und raue Schichten, erreichen aber dafür Einzelschichten von bis zu $6\,\mu\text{m}$ Dicke [YJ00]. Weitere Arbeiten [MES03, DX01, CZ02, ZW03] berichten von porösen und teilweise inhomogenen und rissigen Schichten. Whatmore et al. erkennen, dass die Porosität durch den Einbau von weiteren niedrig viskosen Zwischenschichten drastisch gesenkt werden kann [RW03]. Die Anzahl der Schichten hat einen erheblichen Einfluss auf die Porosität der entstehenden Gesamtschicht – je mehr Schichten, desto geringer die Porosität und desto besser die Schichteigenschaften. Dieser Zusammenhang hat wiederum zur Folge, dass die effektiven Beschichtungsraten deutlich herabgesetzt werden. So berichten Dorey et al. von einem Prozess mit insgesamt 24 Einzelbeschichtungen, um eine Gesamtschichtdicke von $24\,\mu\text{m}$ zu erhalten. Jede Schicht muss zunächst aufgetragen, dann getrocknet und anschließend gesintert werden. Vor diesem Hintergrund ergibt sich bei einer Anzahl von 24 Einzelschichten eine Gesamtprozesszeit von ca. 4 Arbeitstagen [FD07]. Darüber hinaus zeigen auf diese Art erzeugten PZT-Schichten vertikale Risse (riverbed cracking) bzw. Poren auf, wodurch der

⁸engl.: Composite Spin Coating.

piezoelektrische Koeffizient d_{31} bzw. die Polarisierungsfeldstärke auf $E_3 = 8 \frac{\text{kV}}{\text{mm}}$ gesenkt wird [FD07].

3.8 Magnetron-Sputtern

Auch das Sputtern bzw. das Kathodenzerstäuben gehört zur Gruppe der Dünnschichtverfahren. Das Funktionsprinzip des Sputterns ist ausführlich in der Literatur beschrieben [Mad02]. Die Atome des Targets werden durch die beschleunigten Argonionen aus ihrem Materialverbund heraus geschlagen. Besteht das Target aus metallischem Blei, Zirkonium und Titan, ist es ausreichend, die Kathode (Targetpotential) permanent auf das negative Potential zu legen. Bei einem keramischen PZT-Target hingegen, muss das Target mit hochfrequenter Wechselspannung (RF⁹) angesteuert werden.

Sakata et al. [MS96] beschreiben einen reaktiven Sputterprozess in einem Sauerstoffplasma mit einem metallischen Target. Die Stöchiometrie der entstehenden PZT-Schicht wird dabei durch die Flächenverhältnisse der Targets zueinander bestimmt. Die Abscheidung findet bei Raumtemperatur statt, so dass ein anschließender Temperprozess in Sauerstoffatmosphäre notwendig ist, um die amorphen Schichten in die gewünschte Kristallstruktur (Perowskit) zu überführen. Auch Haccart et al. [TH02] stellen gesputterte PZT-Schichten in einem zwei-Phasen Prozess her. Hierbei wurden Schichtdicken bis zu $3,2 \mu\text{m}$ erreicht und piezoelektrische Koeffizienten zu $d_{33} = 80 \frac{\text{pm}}{\text{V}}$ bzw. $d_{31} = -31 \frac{\text{pm}}{\text{V}}$ bestimmt. Darüber hinaus wird der Einfluss der Schichtdicke und ihre Orientierung auf die dielektrischen-, ferroelektrischen- und piezoelektrischen Eigenschaften untersucht. Tsuchiya et al. [KT02a] setzen keinen anschließenden Temperprozess ein, sondern heizen das Substrat während der Beschichtung auf $\vartheta = 470^\circ\text{C}$ bis 600°C . Auf diese Weise werden Schichtdicken bis zu 500 nm Dicke mit vergleichsweise großen piezoelektrischen Koeffizienten von $d_{33} = 100 \frac{\text{pm}}{\text{V}}$ bis $250 \frac{\text{pm}}{\text{V}}$ erreicht. Auch Toyama et al. [Toy94] verwenden einen reaktiven Sputterprozess, steuern aber die drei Targetmaterialien mit verschiedenen elektrischen Potentialen separat an. Ein anschließender Tempersschritt ist nicht notwendig, da auch hier das Substrat während des Beschichtens geheizt wird. Dies kann jedoch zu großen Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung der Schichten führen. Ältere Arbeiten beschreiben hingegen Sputterprozesse, welche ein keramisches Target nutzen [KT91, SK83].

In Europa beschäftigen sich vor allem zwei Gruppen intensiv mit der Herstellung von PZT durch ein Magnetron-Sputterverfahren: Die Gruppe um P. Muralt vom EPFL in Lausanne¹⁰ und in München die Gruppe um T. Steinkopf der Siemens AG¹¹.

Die Ergebnisse der beiden Gruppen sind in zahlreichen Publikationen [PM95, Mur00, RB98, RB00, RB94, MS98, RB97, SH99] veröffentlicht. Beide arbeiten mit kommerziell erhältlichen Anlagen, in denen jeweils drei Targets aus Blei, Zirkonium und Titan eingebaut sind. Diese werden elektrisch separat mit jeweils einem hochfrequenten Signal (RF) angesteuert. Auf diese Weise kann die Stöchiometrie direkt beeinflusst werden, ohne die Targets wechseln zu müssen.

⁹Radio Frequency.

¹⁰P. Muralt, Laboratoire de Céramique, Département des Matériaux, EPFL, Lausanne, Schweiz.

¹¹T. Steinkopf, Siemens AG, ZT MF 2, München, Deutschland.

Beide Forschungsteams arbeiten mit so genannten Reaktivprozessen. D.h. im Rezipienten befindet sich u.a. Sauerstoff, der nicht nur die entstehende PZT-Schicht sondern auch die metallischen Targets oxidieren lässt, so dass sich ein unerwünschter Oxidfilm auf ihnen bildet. Das hat zur Folge, dass die Leistung lediglich mit einer Wechselspannung eingekoppelt werden kann, DC-Sputtern ist hier also nicht möglich.

Muralt et al. stellen 300 nm dicke, unterschiedlich orientierte ((111), (001) und (100)) und orientierungslose PZT-Schichten in einem Magnetron-Sputter Prozess in 100 %-iger Sauerstoffumgebung bei 570 °C her [SH99]. Diese Schichten werden u.a. als Keimschicht für anschließende PZT Sol-Gel Prozesse verwendet [Mur01].

Steinkopf et al. hingegen stellen PZT-Schichten in einem Argon-Sauerstoff Gemisch von drei zu sieben [RB94] bzw. eins zu eins [RB98] her. Dabei werden Sputterraten von 3, 5 $\frac{\text{nm}}{\text{min}}$ bzw. 10 $\frac{\text{nm}}{\text{min}}$ und Schichtdicken zwischen 700 nm und 1100 nm erzielt. Die Abscheidetemperatur liegt typischerweise zwischen 580 °C und 600 °C und die Schichten weisen eine vom darunterliegenden Platin übernommene (111) Textur auf [RB98]. In einem anderen Prozess zur Herstellung von PZT-Schichten für IR-Detektoren verwenden Steinkopf et al. deutlich niedrigere Temperaturen von 520 °C, um die Schichtspannungen zu minimieren [RB00]. An dieser Stelle wird von einer so genannten Selbstpolarisation der PZT-Schichten berichtet, die ein anschließendes Polen erübrigen. Diese Selbstpolarisation sei aber nur an titanreichen Schichten, welche in der tetragonalen Phase kristallisieren, zu beobachten [RB00]. Solche Schichten weisen eine relative Permittivität von $\epsilon = 330$ und einem Verlustfaktor von $\tan(\delta) = 0,01$ auf. In anderen Arbeiten dieser Gruppe wird die Abscheidetemperatur sogar bis auf 420 °C gesenkt [RB94] und Schreiter et al. berichten von einem Temperaturbereich in dem die Abscheidung von PZT-Schichten zu optimalen Ergebnissen führt [MS98].

Auf weitere Ergebnisse dieser beiden Gruppen wird im fünften Abschnitt eingegangen. Sie sind für die vorliegende Arbeit von großem Nutzen, da von den vorgestellten Synthesemethoden das Magnetron-Sputtern dem Gasfluss-Sputtern, dem gewählten Prozess dieser Arbeit, am nächsten liegt. Auch wenn, wie im Falle von PZT, gewisse Erkenntnisse des Magnetron-Sputterns nicht oder nur eingeschränkt auf das Gasfluss-Sputtern übertragen werden können, da das GFS im Vergleich zum Magnetron-Sputtern ein Hochratenprozess¹² ist und damit weiter vom thermischen Gleichgewicht entfernt ist.

3.9 Vergleich der Syntheseverfahren

Die wichtigsten Prozess- bzw. Schichtparameter der in Abschnitt 3.1 bis 3.8 vorgestellten Verfahren bzw. der erzeugten Schichten sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Zusätzlich ist zur Beurteilung eine Spalte eingefügt, in der die Anforderungen an einen Prozess bzw. eine PZT-Schicht aufgeführt sind. Diese ergeben sich aus der geplanten Anwendung eines piezoelektrisch getriebenen Tintenstrahl Druckers für den digitalen Hochgeschwindigkeitsdruck. So ist z.B. eine möglichst geringe Prozesstemperatur wünschenswert. Wird diese zu groß, können einerseits die Schichtspannungen aufgrund der um Faktor zwei verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von PZT und Silizium Probleme bereiten und zum anderen kann es

¹²im Falle von PZT ca. 20 - 25 mal größere Depositionsrate; GFS: 200 – 250 $\frac{\text{nm}}{\text{min}}$; Magnetron 1, 7 – 11, 7 $\frac{\text{nm}}{\text{min}}$.

zu unerwünschten Reaktionen zwischen Blei und Silizium durch die Bildung von Silizid bzw. Silikat kommen. Aus der Abscheiderate in Verbindung mit der Batchtauglichkeit und dem apparativen Aufwand resultiert ein Preis pro Wafer bei gegebener Schichtdicke. Zur Herstellung mikrofluidischer Aktuatoren bedarf es vergleichsweise großer Kräfte bzw. Spannungen um Flüssigkeiten zu bewegen. Im Falle eines piezoelektrischen Tintenstrahldruckers sind deshalb Schichten – je nach Design – von mindestens $5\text{ }\mu\text{m}$ notwendig. Die maximale Schichtdicke wird maßgeblich durch die maximal zulässige Antriebsspannung bestimmt und beträgt ca. $20\text{ }\mu\text{m}$. Je größer die effektiven piezoelektrischen Koeffizienten, desto größer ist die Auslenkung des Aktuators, bei gegebener Antriebsspannung. Aus diesem einfachen Zusammenhang entsteht unmittelbar die Forderung nach möglichst großen piezoelektrischen Koeffizienten d_{33} und d_{31} , wobei der entscheidene Koeffizient in der geplanten Anwendung d_{31} ist.

	Hydro-thermal	MOCVD	Mag-netron-Sputtern	Sieb-druck	Sol-Gel	Sol-Schlicker	PLD	Anfor-derung
$\vartheta/[^{\circ}\text{C}]$	120 - 180	390 - 650	470 - 700	800 - 950	600 - 700	700 - 925	300 - 680	≤ 600
$\dot{t}/[\frac{\mu\text{m}}{\text{h}}]$	0,08 - 0,3	0,3 - 2	0,1 - 0,7	n.n.	0,5 - 2,5	1 - 5	0,3 - 18	≥ 10
$t/[\mu\text{m}]$	5 - 20	0,05 - 1	0,3 - 3,2	22 - 60	0,5 - 2	8 - 60	0,1 - 10	5 - 20
$d_{33}/[\frac{\text{pC}}{\text{N}}]$	120	n.n.	80 - 250	100	85 - 120	45 - 70	17 - 40	≥ 100
$-d_{31}/[\frac{\text{pC}}{\text{N}}]$	25 - 94	n.n.	38	19 - 33	12	n.n.	320	≥ 60
Batch-tauglich	ja	ja	bedingt	nein	nein	nein	nein	
app. Auf-wand	gering	sehr hoch	hoch	gering	gering	gering	hoch	
Quellen	[KS91, YO93, YO94, YO95, YO99, TK98, MK00, HY02, SE03]	[Jon99, Jeo03]	[MS96, TH02, KT02a, Toy94, RB98, SH99]	[JP05, SB99, RM97, ER00]	[NL03, HK02, KA93, TI02]	[YJ00, DC02, RW03, MES03, DX01, DB95, CZ02, ZW03]	[RK99, Liu99, Kim01, PV00, PV99]	

TABELLE 3.1: Gegenüberstellung der wichtigsten Schicht- und Prozessparameter. Zur Beurteilung stehen in der rechten Spalte die Anforderungen für die im Rahmen dieser Arbeit angestrebte Anwendung. t : typische Schichtdicke, \dot{t} : Wachstumsrate.

Das MOCVD-Verfahren ist nicht nur wegen der vergleichsweise geringen Abscheidetemperatur sondern auch wegen der Batchtauglichkeit und der guten Strukturkonformität attraktiv. Als Nachteile sind die geringe Standzeit des CVD-Reaktors, die hohe Toxizität und der hohe apparative Aufwand zu bewerten, weshalb schließlich der MOCVD-Prozess nicht gewählt wird. Die Hydrothermalsynthese ist das Verfahren mit der geringsten Abscheidetemperatur. Au-

ßerdem ist es batchtauglich und benötigt lediglich einen vergleichsweise geringen apparativen Aufwand. Allerdings gibt es bei der Hydrothermalsynthese von PZT grundlegende, bislang nicht gelöste Probleme. So ist die Reproduzierbarkeit der Stöchiometrie nicht gegeben und die Dichte ist gering. Aus diesen Gründen ist dieses Verfahren eher in der Grundlagen- und weniger in der angewandten Forschung anzusiedeln.

Trotz des hohen apparativen Aufwandes führt das PLD-Verfahren relativ schnell und vergleichsweise einfach zu qualitativ hochwertigen PZT-Schichten, weshalb dieses Verfahren auch vorzugsweise in der Forschung und Entwicklung von neuen komplexen Materialien eingesetzt wird. Auch sind Temperatur und Rate in Tabelle 3.1 auf den ersten Blick durchaus attraktiv, doch muss berücksichtigt werden, dass es lediglich ein lokales Verfahren ist, welches zu vergleichsweise kleinen PZT-Flächen von ca. 2 cm Durchmesser führt. Würde der komplette Wafer abgerastert werden, so stiege die Beschichtungszeit stark an und mit ihr säne die Rate um den gleichen Faktor.

Aufgrund der hohen Sintertemperatur im Falle des PZT ist auch das Siebdruckverfahren nur bedingt für Siliziumsubstrate geeignet. Durch die hohe Temperaturdifferenz zwischen Prozess- und Raumtemperatur kommt es auch hier, bedingt durch die um ca. Faktor zwei verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Silizium und PZT, zu starken Schichtspannungen. Zusätzlich trägt auch der Materialschwund, der in einem Sinterprozess nie komplett vermieden werden kann, zur Verspannung bei. Ein weiterer Nachteil, welcher nicht aus Tabelle 3.1 hervorgeht, ist die auf ca. $100\mu\text{m}$ begrenzte Auflösung, so dass auch dieses Verfahren die Anforderungen unzureichend erfüllt.

Wegen des geringen apparativen Aufwandes arbeiten an der Synthese von PZT-Schichten mittels Sol-Gel Verfahren weltweit zahlreiche Arbeitsgruppen, so dass auch in diesem Bereich das Gros der wissenschaftlichen Veröffentlichungen zu finden ist. Das Manko dieses Verfahrens ist die geringe Schichtdicke. Um sie zu steigern, bedarf es Mehrfachbeschichtungen, was wiederum zu einem erheblichen Zeitaufwand führt. Außerdem steigt mit jeder zusätzlichen Sol-Gel-Schicht das Risiko Defekte einzubauen, so dass es nahezu unmöglich erscheint eine $10\mu\text{m}$ dicke defektfreie PZT-Schicht auf einem 150 mm Wafer zu deponieren.

Das Sol-Schlicker Verfahren ist sowohl in Bezug auf die Prozesstemperatur, als auch im Hinblick auf die Schichtdicke, ein Bindeglied zwischen den Siebdruck- und den Sol-Gel Techniken. Auf den ersten Blick erscheint dieses Verfahren charmant, aber aufgrund negativer Schichteigenschaften wie z.B. der Rauheit, der Tendenz zu Rissbildung und der Porosität wird dieses Verfahren schließlich als ungeeignet bewertet.

Trotz der niedrigen Depositionsrate, der schlechten Reproduzierbarkeit der Stöchiometrie und den bislang zu kleinen Schichtdicken ist das Magnetron-Sputtern zur Synthese von PZT-Schichten durchaus geeignet. Durch die bereits o.g. Oxidation der Targets werden streng genommen keine Metalle, sondern Oxide gesputtert. Da Oxide i.d.R. eine deutlich kleinere Sputterraten als Metalle aufweisen, sinkt die Depositionsrate drastisch.

Neben den in Tabelle 3.1 zur Synthese von PZT genannten Verfahren gibt es noch eine Reihe weiterer, weniger verbreiteter Techniken, die der Vollständigkeit halber kurz erwähnt seien sollen. So beschreiben Torii et al. ein spezielles Dampfverfahren¹³ in dem Blei, Titan und

¹³Ozone Jet Reactive Evaporation.

Zirkonium verdampft werden und sich zusammen mit Sauerstoff zu PZT am Substrat niederschlagen [KT97]. Yasuda et al. hingegen stellen PZT mittels einer Bogenentladung her [YY01a]. Eine weitere Variante wird von Zhitomirsky et al. vorgestellt. Sie versuchen PZT durch ein elektro-chemisches Verfahren zu synthetisieren [IZ97]. Eine Gruppe um Lu et al. beschäftigen sich mit einer elektrostatischen Sprühmethode zur Herstellung von PZT. Erste Ergebnisse zeigen aber deutliche Defizite bezüglich der Schichtdicke und der Homogenität [JL03].

Die Abscheidung von $5 - 20 \mu\text{m}$ dicken PZT-Schichten auf einen Silizium-Wafer ist seit ca. 20 Jahren Gegenstand der Forschung. Die bisher beschriebenen Verfahren stammen alle aus dieser Zeit und genügen aus verschiedenen Gründen den hier gestellten Anforderungen allenfalls ansatzweise. Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb erstmalig das Gasfluss-Sputterverfahren, welches im nächsten Abschnitt ausführlich beschrieben wird, zur Synthese von PZT-Schichten eingesetzt. Das Verfahren hat gerade in der Herstellung von Oxid-Schichten, wegen seiner hohen Abscheideraten ein breites Anwendungspotential und wird am Fraunhofer IST in Braunschweig von der Hohlkathoden-Gruppe um Dr. Thomas Jung entwickelt und eingesetzt, um eine Vielzahl von verschiedenen Oberflächen zu beschichten.

4 Gasfluss-Sputtern

Das Gasfluss-Sputtern (GFS) zeichnet sich durch zwei grundlegende Charakteristika aus: die Hohlkathoden-Glimmentladung und die Gasströmung. Erstere sorgt für eine effektive Plasmaerzeugung, letztere für den Transport des abgesputterten Materials zum Substrat und führt zur Verdrängung des Reaktivgases aus der Hohlkathode.

4.1 Die Hohlkathoden-Glimmentladung

Die Plasmaerzeugung durch eine Hohlkathoden-Glimmentladung wurde bereits 1916 von Paschen beschrieben [Pas16]. Arbeiten von Güntherschulze [Gün23, Gün30] und Little et al. [PL54] folgten. Anwendung findet der Hohlkathodeneffekt beispielsweise in Leuchtkörpern [EB65], Ionentriebwerken, dem Gasfluss-Sputtern, der Plasmareinigung und der Hohlkathoden-CVD. Eine Übersicht über die Anwendungen von Hohlkathodenentladungen in der Vakuumtechnik geben Leonhardt und Wilberg [GL95].

Für den Einsatz als Sputterquelle im GFS-Verfahren, lässt sich die Hohlkathode in zwei unterschiedlichen geometrischen Konfigurationen realisieren. Die einfachste Form ist die Rohrquelle, die sich besonders für die Beschichtung kleiner Flächen eignet. Für größere Flächen hingegen sind lineare Hohlkathoden geeignet, deren Glimmentladung zwischen zwei planaren, rechteckigen Metallplatten (Target) gezündet wird. Die lineare Hohlkathode ist, sofern der Abstand zwischen den beiden Targets nicht geändert wird, skalierbar, so dass bereits Quellen bis zu 1000 mm Länge hergestellt worden sind.

Im gezündeten Zustand überlagern sich die negativen Glimmlichter der Innenseite der Kathode und die an den Targets emittierten und im Kathodenfallgebiet beschleunigten Sekundärelektronen pendeln so lange zwischen den Targets hin und her, bis sie ihre gesamte Energie über Ionisierungsprozesse an das Plasma abgegeben haben. Diese beiden Eigenschaften bilden zusammen genommen den so genannten Hohlkathoden-Effekt. Der Einschluss (Confinement) der hochenergetischen Elektronen führt – ohne die Notwendigkeit eines Magnetfeldes oder einer Wechselspannungsanregung – zu einem effektiven Energietransfer an das Plasma und damit zu einem Plasma mit vergleichsweise hoher Dichte. Auf diese Art und Weise wird eine nahezu vollständige Ionisierung des Hintergrundgases erreicht, und der Entladestrom ist im Vergleich zum Magnetron-Sputtern um bis zu drei Größenordnungen größer. Die Ionisationsprozesse finden beim Hohlkathoden-Gasfluss-Sputtern vornehmlich im überlagerten negativen Glimmlicht statt, welches fast das gesamte Target ausfüllt. Hingegen treten Ionisationsprozesse in dem nur ca. 1 mm dicken Kathodenfall, die eine exponentielle Ladungsträgermultiplikation

zur Folge haben, weniger häufig auf¹. Neben dem Confinement der Elektronen trägt eine Zunahme der Elektronenausbeute, durch den Photoeffekt innerhalb der Hohlkathode, zu einer hohen Plasmadichte bei.

Die hohe Plasmadichte des Hohlkathoden-GFS-Prozesses hat im Wesentlichen drei Vorteile für den Beschichtungsprozess:

- Die Plasmadichte beträgt an der Substratposition immer noch einige 10^{18} m^{-3} und liegt damit ungefähr um zwei Größenordnungen höher als in typischen Magnetronprozessen [Käl98]. Dies ermöglicht, zusammen mit einer Substratvorspannung (bias²), einen intensiven Ionenbeschuss der heranwachsenden Schicht, der für eine hohe Schichtqualität mitverantwortlich ist.
- Die hohe Plasmadichte im Nachglimmgebiet (vgl. Abb. 4.1) gewährleistet eine effektive Anregung des Reaktivgases (Radikalbildung).
- In die Hohlkathode kann eine hohe elektrische Leistungsdichte eingebracht werden, die eine wesentliche Voraussetzung für die Durchführung eines Hochraten-Sputterprozess ist.

4.2 Der Gasfluss-Sputterprozess

Erstmalig wird das Gasfluss-Sputterverfahren 1988 von Ishii et al. beschrieben [KI88, Ish89]. Das Fraunhofer IST hat es zum reaktiven Gasfluss-Sputtern (RGFS) weiterentwickelt, das sich bereits bei der Herstellung diverser Oxidschichten [MH00, KO03, TJ93, TJ96] bewährt hat. Im Unterschied zum Magnetron-Sputtern, ist das Target beim GFS zu einem Hohlkörper geformt und steht senkrecht zum Substrat (Abb. 4.1). Die räumliche Separation der Sputterzone (Targetraum) von der Anregungszone des Reaktivgases (Reaktivraum) verhindert eine Kontamination des Targets und gewährleistet so eine hohe Abtragsrate und Entladungsstabilität am Target. Im Vergleich zum Magnetron-Sputtern ist dies ein wesentlicher Vorteil des reaktiven Gasfluss-Sputterprozesses.

Beim GFS werden, je nach Breite der Hohlkathode, Arbeitsdrücke zwischen 0,1 mbar und 1 mbar (Argon) und typische Targetspannungen zwischen -800 V bis -400 V DC verwendet.

In einem solchen Prozess kann der Transport des Materials vom Target zum Substrat in erster Näherung in drei sequenzielle Abschnitte unterteilt werden. Ein hoher Wirkungsgrad dieses Transports ist Vorbedingung für eine hohe Beschichtungsrate. Zunächst müssen die Atome aus dem Materialverbund des Targets gelöst werden. Dies geschieht, analog zu einem Magnetron-Sputterprozess, durch beschleunigte Argonionen, die auf das Target stoßen und die Atome herausschlagen. Die Rate dieses Prozesses ist zum einen von der Sputterausbeute (Yield) der jeweiligen Spezies, und zum anderen von der Anzahl und der kinetischen Energie der Ionen abhängig. Das von der Hohlkathode abgetragene Material wird anschließend durch die Strömung des Prozessgases zum Substrat transportiert. Dem gasgestützten Transport der

¹Kolobov und Tsandin beschreiben diese beiden Prozesse in einem analytischen Modell [VK95].

²elektrische Vorspannung zwischen Substrat und Anode.

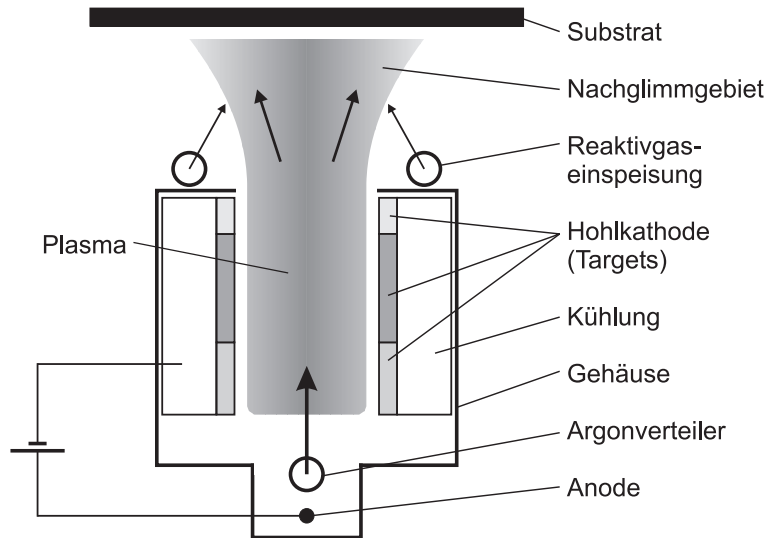


ABBILDUNG 4.1: Schematische Skizze der Rohrquelle im Querschnitt. Das Target ($l = 60$ mm, $d_a = 50$ mm, $d_i = 40$ mm) setzt sich aus drei Elementtringen (Pb, Zr, Ti) zusammen.

abgetragenen Metallatome steht konkurrierend die Redeposition des Materials innerhalb der Quelle gegenüber. Dies kann durch Auswahl geeigneter Prozessparameter, insbesondere durch Einstellung eines geeigneten Gasflusses minimiert werden (vgl. Abschnitt 4.4). Im einem dritten Schritt erfolgt der Transport der abgetragenen Targetatome durch die unmittelbar vor dem Substrat angrenzende Gasschicht. Dieser Prozess ist diffusionsgesteuert und bestimmt bei unebenen Substraten mit einem hohen Aspektverhältnis³ maßgeblich die Schichtdickenverteilung [TJ96].

4.3 Beschichtungsanlage

Für die Entwicklung des Abscheideprozesses der PZT-Schichten wurde eine vorhandene Laboranlage umgebaut und eingesetzt. Sie besteht im Wesentlichen aus einem Rezipienten, welcher mit einem nach oben schwenkbaren Deckel versehen ist. An den Wänden des Rezipienten befinden sich eine Reihe von Vakuumflanschen, über welche die entsprechende Peripherie angeschlossen wird. Für den reaktiven Sputterprozess werden zwei Gase benötigt, Argon als Prozessgas und Sauerstoff als Reaktivgas, deren Volumenströme durch einen Gasflussregler (MKS, G47B) kontrolliert werden. Das Grobvakuum von $p = 0,2$ mbar – 1 mbar wird durch einen Pumpstand bestehend aus Drehschieber- und Rootspumpe aufgebaut bzw. gehalten und mit einem Druckmesser (MKS, Baratron) überwacht. Herzstück der Anlage ist die Sputterquelle, die ausführlich im Abschnitt 4.4 beschrieben ist. Abbildung 4.2 zeigt die Vorder- und Seitenansicht der Beschichtungsanlage als Schnittdarstellung.

Die GFS-Quelle wird mit einem 10 kW-DC Generator (ENI, DCG-100) betrieben, während das bias-Potential, welches am Substrat anliegt, durch einen 5 kW-AC Netzteil (AE, pinnacle

³Verhältnis aus Tiefe zu Breite einer Öffnung.

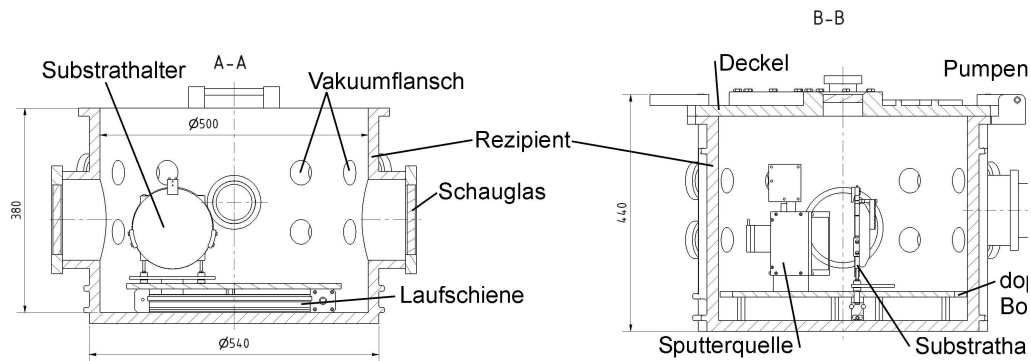


ABBILDUNG 4.2: Vorder- und Seitenansicht der Beschichtungsanlage als Schnittdarstellung.

plus) erzeugt wird. Hinter dem Substrathalter ist ein 1,2 kW Heizstrahler (Elstein, T-SHTS) montiert, der das Substrat auf die gewünschte Temperatur heizt. Die elektrische Leistung des Heizstrahlers wird von einem 5 kW-DC Generator (EMS, 150-33-13-D) bereitgestellt, dessen Temperatur von einer Regelung (PMA, KS90) konstant gehalten wird. Um eine möglichst große Substratoberfläche beschichten zu können, müssen Substrat und Quelle zueinander bewegt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die Anlage mit einer Laufschiene (Isel) mit der dazugehörigen Steuerung (Isel, C 10C) ausgestattet, um den Substrathalter zu bewegen. Das Substrat (\varnothing 150 mm Siliziumwafer) wird durch einen eigens konstruierten Substrathalter (Abb. 4.3) aus Kupfer getragen. Dieser lässt sich heizen, ist elektrisch isoliert (bias-fähig) und kann durch den linearen Antrieb eindimensional bewegt werden. So wird zum einen eine homogene Abscheidung durch eine Pendelbewegung vor der Quelle und zum anderen ein Einsputtern der Quelle durch Herausfahren des Substrates aus dem Plasma ermöglicht.

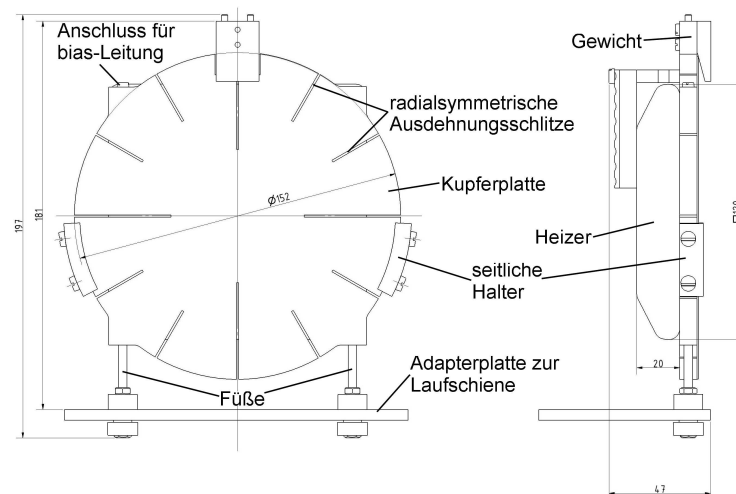


ABBILDUNG 4.3: Vorder- und Seitenansicht des entwickelten Substrathalters für 150 mm Wafer. In der Seitenansicht ist zudem der Heizer zu erkennen.

Zu Beginn der Experimente wurden die Abläufe der Sputterprozesse manuell gesteuert. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit und der Bedienerfreundlichkeit wurde im Fortgang der Arbeit eine rechnergestützte Steuerung an die Anlage angeschlossen und in Betrieb genommen, so dass der Ablauf der Prozesse weitestgehend automatisiert, und gleichzeitig alle Kenndaten automatisch protokolliert wurden (Datenlogging). Diese Daten stehen im Anschluss der Prozessauswertung und -kontrolle zur Verfügung. In Abbildung 4.4 wird eine Übersicht der wichtigsten Daten gegeben.

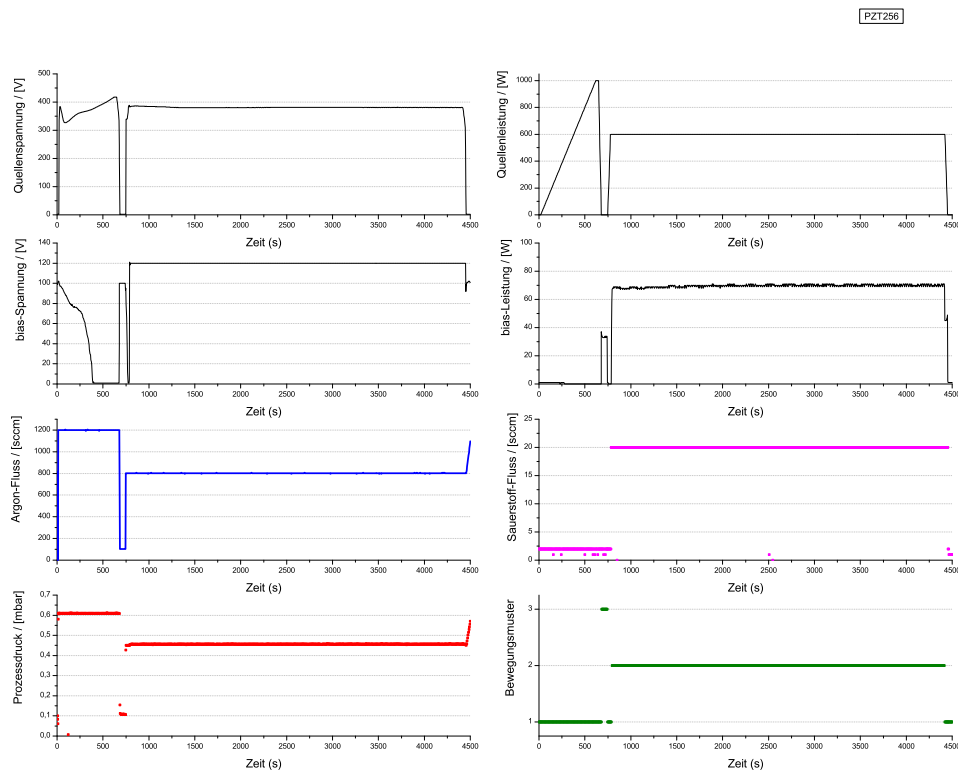


ABBILDUNG 4.4: Datenlogging der automatisierten Prozesssteuerung. Während des Beschichtungsprozesses werden acht Größen permanent erfasst: Quellenspannung und -leistung, bias-Spannung und -Leistung, Argon- und Sauerstofffluss, Prozessdruck und Bewegungsmuster.

4.4 Arbeitspunkteinstellung

Dieser Abschnitt beschreibt eine erste Grundeinstellung des Arbeitspunktes der verwendeten GFS-Quelle. I.d.R. werden hierzu zwei Prozessparameter (Gasfluss und Leistungseintrag) variiert. Beide Parameter beeinflussen direkt die Beschichtungsrate, die es in den meisten Anwendungen zu maximieren gilt. Die Optimierung der Beschichtungsrate ist ausdrücklich nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit, und es wurde daher für die verwendete Rohrquelle (vgl.

Abb. 4.1) eine moderate Leistung von 600 W-DC gewählt und zunächst konstant gehalten. Hingegen wird der Argonfluss bzw. der Prozessdruck im Folgenden anhand der Beschichtungsrate optimiert. Dazu wird das Saugvermögen der Pumpe konstant gehalten und der Argonfluss variiert. Das Substrat wird während dieser Testbeschichtung nicht bewegt, so dass die resultierende Schichtdicke inhomogen ist. Das Profil der Schicht ist rotationssymmetrisch und lässt sich durch ein Gauß-Profil beschreiben (vgl. Abb. 4.7).

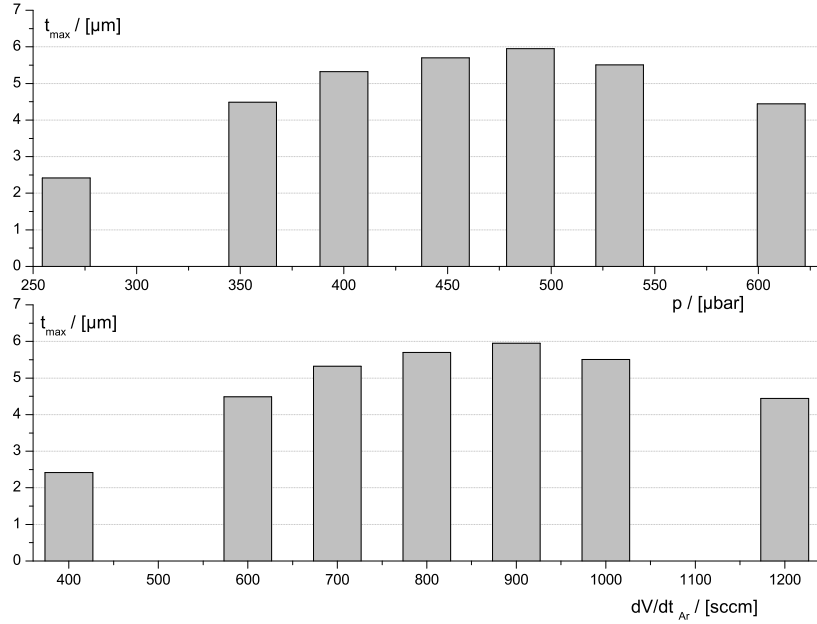


ABBILDUNG 4.5: Variation der Schichtdicke mit dem Prozessdruck bzw. dem Argonfluss (600 W-DC Targetleistung, Rohrquelle mit PZT Target).

In Abbildung 4.5 ist die maximale Schichtdicke t_{\max} der jeweiligen Proben über den Prozessdruck bzw. den Argonfluss grafisch dargestellt. Die Schichtdicke steigt mit dem Argonfluss bzw. dem Prozessdruck an und erreicht bei einem Argonfluss von ca. 900 sccm⁴ und einem Prozessdruck von ca. 0,49 mbar ihr Maximum. Steigen Argonfluss und Prozessdruck noch weiter an, so nimmt die Schichtdicke wieder ab. Ähnliche Beobachtungen werden in der Literatur beschrieben und mit dem Transport der gesputterten Atome in Verbindung gebracht [Käl98]. Das Modell basiert auf der Annahme, dass die Redeposition des zerstäubten Materials vom Argonstrom abhängig ist. Die gesputterten Atome werden vorzugsweise senkrecht zu den Oberflächen des Targets in die Gasströmung der Hohlkathode emittiert, wo sie durch Stöße thermalisieren. Den effektivsten Abtransport durch die Gasströmung und die geringste Redepositionsrate besitzen diejenigen Atome, die genau bis in die Mitte der Hohlkathode vordringen (vgl. Abb. 4.6). Ihre Verweildauer in der Hohlkathode ist am niedrigsten, da die Strömungs-

⁴sccm: standard cubic centimeter per minute.

geschwindigkeit in der Quellenmitte und ihr Abstand zu den Targetoberflächen maximal ist. Thermalisieren die gesputterten Atome früher bzw. später, steigt die Wahrscheinlichkeit ihrer Redeposition an den Oberflächen des Targets. Abbildung 4.6 veranschaulicht die Situation:

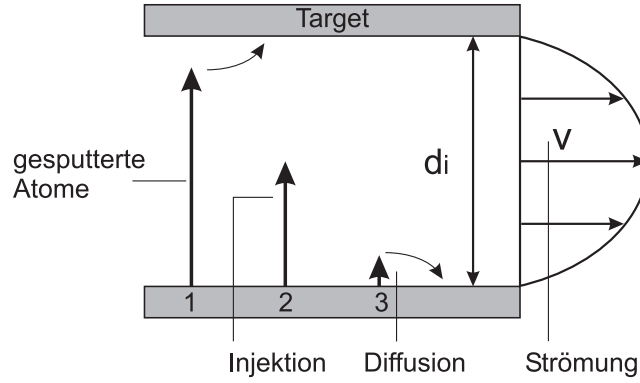


ABBILDUNG 4.6: Modellvorstellung des Materialtransports nach Kälber [Käl98]: Nur wenn der Argonfluss optimiert ist (Bereich 2), ist die Redeposition der gesputterten Spezies minimal. Ein zu geringer (Bereich 1) bzw. ein zu großer Argonfluss (Bereich 3) bewirken eine Diffusion der gesputterten Atome am Target. d_i = Targetinnendurchmesser.

- Bereich 1: Redeposition an der gegenüberliegenden Targetoberfläche
- Bereich 2: Optimaler Abtransport durch die Gasströmung
- Bereich 3: Redeposition an der selben Targetoberfläche

Zur Optimierung der Beschichtungsrate bzw. des Argonflusses wurde in Abbildung 4.5 die Schichtdicke herangezogen. Eine weitere Größe, mit der sich ebenfalls die Beschichtungsrate beschreiben lässt, ist das Schichtvolumen. Die volumenbezogene Beschichtungsrate ist letztlich ein Maß für die Geschwindigkeit der Beschichtung. Sie gibt an, wieviel Material sich pro Zeiteinheit auf dem Substrat nieder lässt. Um sie zu ermitteln, werden wie zuvor Schichten mit verschiedenen Argonflüssen bzw. Prozessdrücken hergestellt und die Schichtdicke in äquidistanten Schritten gemessen. Aus den Messpunkten wird dann das Schichtprofil durch eine Gaußfunktion angenähert $t(r) = \frac{A}{w \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp^{-\frac{2r^2}{w^2}}$ (vgl. Abb. 4.7).

Das Schichtvolumen lässt sich, ausgehend von der Funktion in Abbildung 4.7, durch die Bildung des bestimmten Integrals ermitteln. Da es sich um einen Rotationskörper handelt, werden hierfür Zylinderkoordinaten gewählt:

$$V = \iiint_V dV = \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^{a \cdot \exp^{-br^2}} r dz dr d\varphi \quad (4.1)$$

$$V = \pi \frac{a}{b} \text{ mit } a = \frac{A}{w \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \text{ und } b = \frac{2}{w^2} \quad (4.2)$$

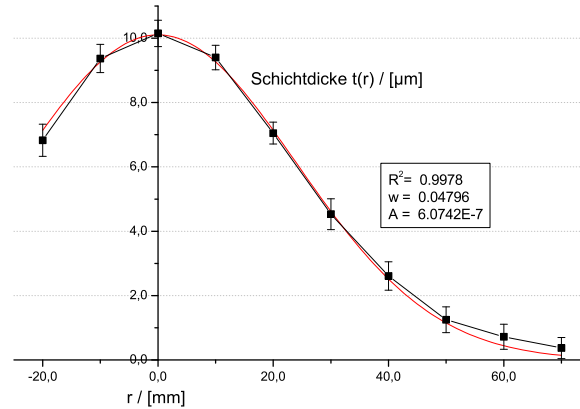


ABBILDUNG 4.7: *Typisches Profil einer GFS-Schicht ohne Substratbewegung. Da eine Rohrquelle verwendet wurde, ist das Profil rotationssymmetrisch. Die Gaußfunktion ist mit $R^2 > 0,99$ durch zehn Messpunkte angenähert.*

Das Ergebnis der Rechnung ist für sieben verschiedene Proben in Abbildung 4.8 dargestellt. Bei noch höheren Drücken ($p > 620 \mu\text{bar}$) wird das Plasma instabil und es kommt verstärkt zu heftigen punktuellen Bogenentladungen (arcs). Anders als die in Abbildung 4.5 dargestellte Schichtdicke, hat das Schichtvolumen kein Maximum im dargestellten Definitionsbereich, sondern steigt mit dem Argonfluss bzw. dem Prozessdruck stetig an. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zum o.g. Transportmodell. Eine mögliche Ursache dieses Phänomens könnte eine steigende Porosität der Schichten mit steigendem Prozessdruck sein. Wegen einer größeren Prozessstabilität wurde für die weiteren Versuche ein Argonfluss von 800 sccm gewählt.

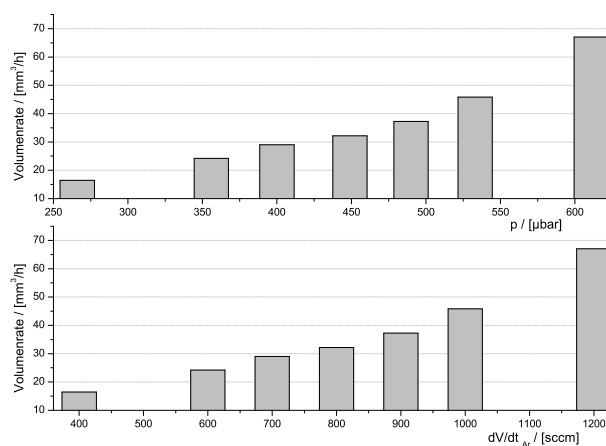


ABBILDUNG 4.8: *Variation der Beschichtungsrate mit dem Prozessdruck (600 W-DC Targetleistung, Rohrquelle mit PZT Target).*

5 Schicht- und Prozessentwicklung

Dieses Kapitel beschreibt die Entwicklung eines geeigneten Gasfluss-Sputterprozesses zur Herstellung von PZT-Schichten. In Abschnitt 5.1 wird die Stöchiometrie der hergestellten PZT-Schicht detailliert aufgeführt. Der darauf folgende Abschnitt 5.2 befasst sich mit den Kristallstrukturen der PZT-Schichten und jenen der Platin-Grundelektrode. Aufgrund der zahlreichen Proben ($n_{\text{Proben}} > 300$) werden die Ergebnisse lediglich anhand einer kleinen Auswahl exemplarisch beschrieben. Resultierend aus den beiden Abschnitten werden dann im Teil 5.3 die ermittelten Prozessparameter zusammengefasst.

Ein entscheidendes Kriterium zur Evaluierung der Prozessparameter ist die Qualität der entstandenen Schichten. Um diese wiederum sowohl qualitativ als auch quantitativ zu beurteilen, stehen eine Reihe von Messgeräten und Methoden zur Verfügung. Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über die verwendeten Geräte, die zur Beurteilung der Schicht herangezogen wurden.

Verfahren	Gerät	Typ	Schichteigenschaft
visuell	Mikroskop	Reichert-Jung, Polyvar	Morphologie
Mikrosonde	REM	LEO 1530	Morphologie
	EDX	Oxford 7426, Ge HL-Detektor	Stöchiometrie
	EPMA	Cameca, SX100	Stöchiometrie
	SIMS	FEI, SIMS 4500	tiefenaufgelöste Stöchiometrie
	XRD	Panalytical X'Pert MRD Pro	Kristallinität, Textur

TABELLE 5.1: Zuordnung der jeweils ermittelten Schichteigenschaften, zu den verwendeten Messgeräten und Methoden.

5.1 Stöchiometrie

Generell ist die Realisierung und die Reproduzierbarkeit einer gewünschten chemischen Zusammensetzung bei der Herstellung von PZT-Schichten mittels Sputtern eine Herausforderung. In der Literatur werden verschiedene Methoden beschrieben, um die Stöchiometrie der Schichten entweder direkt innerhalb des Herstellungsverfahrens zu gewährleisten oder durch zusätzliche Prozessschritte einzustellen. So beschreiben Muralt et al. [Set02] ein Verfahren, welches die vergleichsweise hohe Mobilität des Bleioxids in ihren PZT-Schichten nutzt, indem mittels eines RTA-Prozesses der überschüssige Bleigehalt ausdiffundiert und so die gewünschte Zusammensetzung erreicht wird. Dieses Verfahren scheint allerdings, in Bezug auf die Schichtdicke, stark limitiert zu sein ($t \leq 1 \mu\text{m}$). Als weiterer Nachteil ist die Notwendigkeit eines RTA-Prozesses

zu sehen.

Der piezoelektrische Effekt ist streng an die Gegenwart bestimmter Kristallgitter gekoppelt (vgl. Tab. A.3). Notwendige Voraussetzung für die Ausbildung eines solchen Kristallgitters ist eine möglichst genaue chemische Zusammensetzung des Materials, denn sowohl die Keimbildung als auch weiteres Schichtwachstum der Perowskit-Struktur im PZT hängen direkt von der Stöchiometrie ab [Set02]. Die präzise chemische Zusammensetzung für PZT lautet: $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, mit $0 \leq x \leq 1$. Unerwünschte Phasen, allen voran Fluorite bzw. Pyrochlor-Strukturen, bilden sich bevorzugt bei Blei- bzw. Sauerstoffmangel [Set02].

Während des Sputterprozesses wird Sauerstoff durch einen Gasverteiler als Reaktivgas in den Raum zwischen Quelle und Substrat (Nachglimmgebiet) eingelassen (vgl. Abb. 4.1). Aufgrund der hohen Plasmadichte im Nachglimmgebiet wird der Sauerstoff zum Teil angeregt und ionisiert. Freie Sauerstoffradikale oxidieren unmittelbar die zerstäubten Metallatome, vorzugsweise in ihren Hauptoxidationszahlen. Durch diesen Mechanismus ist sicher gestellt, dass der Partikelstrom fast ausschließlich aus Metalloxidmolekülen besteht, bevor er das Substrat erreicht und so lässt sich die Stöchiometrie des PZT allgemein durch ternäre Phasendiagramme des Systems: PbO , ZrO_2 , TiO_2 beschreiben (vgl. [BJ71]).

Die chemische Zusammensetzung der Schichten wurde mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde (EPMA¹) und mit energiedispersiver Röntgenanalytik (EDX²) bestimmt. In beiden Fällen wird ein Elektronenstrahl mit einer Energie von typischerweise 3 keV – 30 keV auf die zu untersuchende Oberfläche fokussiert und die entstehende charakteristische Röntgenstrahlung energiedispersiv (EDX) oder wellenlängendispersiv (WDX) analysiert. Im Falle der EPMA erfolgte der Nachweis durch Beugung der einfallenden Röntgenstrahlung an einem Kristallgitter, also wellenlängendispersiv. Dies hat, im Gegensatz zu energiedispersiven Messung unter Verwendung von Halbleiterdetektoren, den Vorteil eines höheren Auflösungsvermögens, wodurch auch leichte Elemente wie Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff mit hoher Genauigkeit (1 % bis 5 %) quantifizierbar werden. In ersten Messungen wurde die Zusammensetzung sowohl energiedispersiv als auch wellenlängendispersiv bestimmt. Ersteres Verfahren wurde mit einem Germanium-Halbleiter-Detektor (vgl. Tab. 5.1) in einem REM integriert durchgeführt. Die vergleichsweise aufwändige wellenlängendispersive Messung wurde mit der EPMA durchgeführt. Die Ergebnisse beider Verfahren stimmen bis auf wenige zehntel Atomprozent überein, woraufhin für weitere Messungen das EDX Verfahren bevorzugt wurde.

Um PZT-Schichten mit möglichst guten piezoelektrischen Eigenschaften herzustellen, ist die Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ anzustreben. Da die Metalle in ihren Hauptoxidationszahlen oxidieren, wird ein Sauerstoffsdefizit in den PZT-Schichten automatisch durch einen ausreichenden Sauerstoffpartialdruck in der Anlage vermieden. Der Sauerstoffanteil in den mittels GFS hergestellten PZT-Schichten ist somit selbstjustierend. Abbildung 5.1 zeigt die chemische Zusammensetzung von vier unmittelbar aufeinander folgend hergestellten PZT-Schichten. Zur Referenz wurde die Zusammensetzung einer kommerziell erhältlichen PZT-Keramik gemessen.

Die Stöchiometrie der Referenzprobe ist, im Rahmen der Messgenauigkeit, der angestrebten

¹Electron Probe Micro Analysis.

²Energy Dispersive X-Ray.

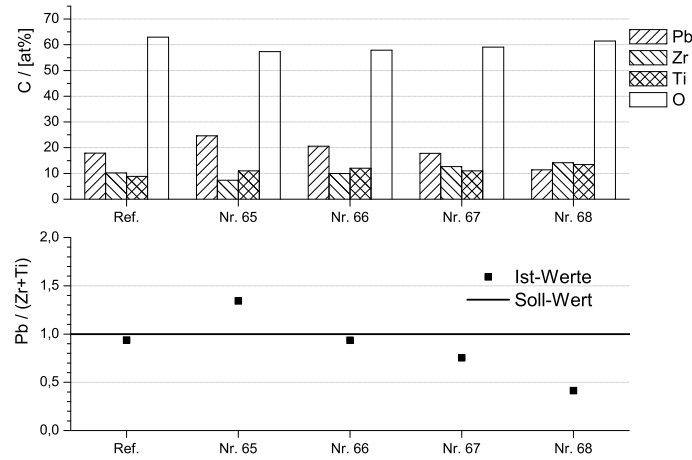


ABBILDUNG 5.1: oben: Stöchiometrie von vier unmittelbar aufeinander folgenden hergestellten PZT-Schichten und einer PZT-Referenz. unten: Das Diagramm zeigt das Ist- und Soll-Verhältnis der Metalle zueinander: $Pb/(Zr+Ti)$. Prozessparameter: $P = 600 \text{ W}$, $U_{bias} = 120 \text{ V}$, $t = 30 \text{ min}$, $\vartheta = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{V}_{Ar} = 800 \text{ sccm}$ und $\dot{V}_{O_2} = 20 \text{ sccm}$.

Zusammensetzung $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ sehr nahe. Bei den Proben ist auffällig, dass der Bleianteil von Schicht zu Schicht kontinuierlich ab-, und im Gegenzug der Anteil des Titans und des Zirkoniums zunimmt, obwohl die Prozessparameter der Proben unverändert blieben. Da die Proben nach jedem Sputtervorgang ausgewechselt wurden und keine Vakuumschleuse an der Anlage vorhanden war, muss von einer Oxidation der Targets während des Probenwechsels ausgegangen werden. Die sehr unterschiedliche Neigung zur Oxidation des Titans und Zirkoniums im Vergleich zum Blei führt zur Ausbildung unterschiedlich dicker Oxidschichten auf den Oberflächen der Targets. Diese Oxidschichten werden zu Beginn des Sputtervorgangs nur sehr langsam abgetragen, wodurch die Zusammensetzung des Plasmas an Zirkonium und Titan verarmt. Mit fortlaufender Prozessdauer nimmt daher das Verhältnis von $Pb/(Zr+Ti)$ kontinuierlich ab, sowohl innerhalb eines Sputterprozesses (vgl. SIMS³ Messung in Abbildung 5.2), als auch während der gesamten Betriebsdauer des Targets (vgl. Abb. 5.1).

Durch Einführung prozesstechnischer Maßnahmen, die im wesentlichen auf die Verminderung der Target-Oxidation beim Belüften der Anlage abzielen, konnte die Reproduzierbarkeit der Stöchiometrie erheblich gesteigert werden. So wurde die Sputterquelle mit warmen Kühlwasser auf ca. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ vor dem Öffnen der Kammer erwärmt, um die Kondensation von Wasserdampf an den Targetoberflächen zu verringern. Außerdem wurde die Sputterquelle während des Öffnens stets mit Argon durchströmt ($\dot{V}_{Ar} \geq 800 \text{ sccm}$) und unmittelbar nach dem Belüften des Rezipienten zusätzlich mit einem Blech abgedeckt, um das Eindringen der umgebenden Luft zu reduzieren. Die Kammer wurde so kurz wie möglich und stets gleich lang während des Probenwechsels geöffnet und die Quelle vor Beginn des eigentlichen Sputterprozesses für

³Secondary Ion Mass Spectroscopy.

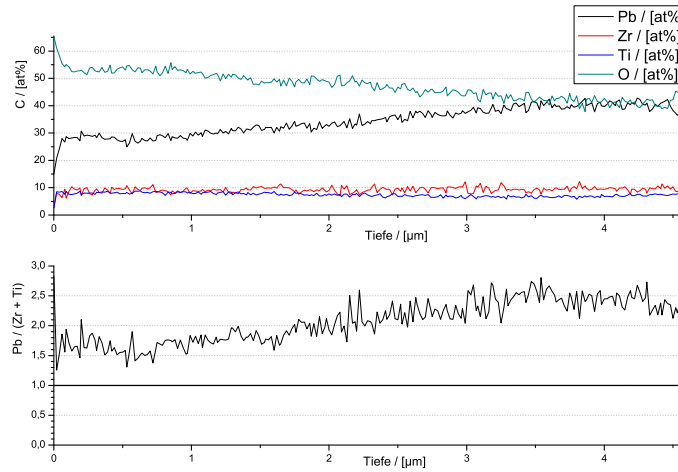


ABBILDUNG 5.2: Chemische Zusammensetzung als Tiefenprofil von Probe 54 (SIMS Messung).

zwölf Minuten bei Leistungen bis zu 1 kW eingesputtert (vgl. Abb. 4.4).

Diese einfachen Maßnahmen haben sich als sehr effektiv erwiesen (vgl. Abb. 5.3), doch ist und bleibt die Reproduzierbarkeit der chemischen Zusammensetzung nach wie vor kritisch für die Abscheidung von PZT-Schichten. Eine langfristige Abhilfe kann an dieser Stelle nur die Erweiterung der Anlage um eine Vakuumschleuse erbringen. Abbildung 5.3 dokumentiert den Erfolg der eingeführten Maßnahmen: Während Probe 238 noch verarmt an Titan und Zirkonium im Vergleich zum Blei ist ($\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 1,6$; 60% zuviel Pb), nimmt dieses Verhältnis mit fortlaufender Probennummer kontinuierlich ab und erreicht ab Probe 236 mit 0,95 den Zielbereich. Die folgenden Proben 237 und 238 erreichen ein $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ -Verhältnis von 0,91 bzw. 0,97 und liegen ebenfalls in der Nähe der optimalen Zusammensetzung. Die Stöchiometrie liegt damit für erste Funktionsschichten hinreichend nah an der Zielzusammensetzung.

Die eingehenden Untersuchungen des Einflusses verschiedener Sputterparameter auf die Stöchiometrie der abgeschiedenen PZT-Schichten eröffnete außerdem die Möglichkeit die genaue chemische Zusammensetzung der erzeugten Schichten zu steuern. Durch die Analyse des optischen Emissionsspektrums des Plasmas während der Abscheidung, ist eine qualitative Aussage über den Gehalt an Blei und Titan im Plasma des Nachglühgebiets möglich. Durch die Kombination der Optischen Emissionsspektroskopie (OES) mit der gezielten Variation der Prozessparameter, insbesondere der Quellenleistung und des Argonflusses, kann die Abscheidung in situ geregelt werden, um eine möglichst optimale chemische Zusammensetzung der Schichten zu erreichen. In Abbildung 5.4 sind erste Ergebnisse aus den OES-Messungen zusammengefasst und der Schichtstöchiometrie der Plasmazusammensetzung gegenübergestellt. Der Variationsparameter war in diesem Fall die Leistung der Sputterquelle. Die Auswertung der spektralen Zirkoniumlinien hat sich als schwierig erwiesen, da diese sich nicht deutlich genug vom Untergrundrauschen absetzen. Deshalb wurden zur Beurteilung der Plasmazusammensetzung lediglich die Intensitäten der spektralen Titan- und Bleilinen herangezogen.

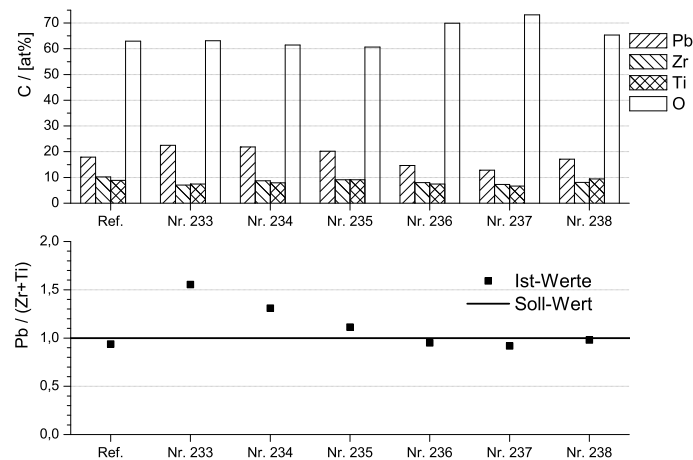


ABBILDUNG 5.3: oben: Stöchiometrie von vier hergestellten PZT-Schichten und einer PZT-Referenz. unten: das Diagramm zeigt die Ist- und Soll-Verhältnis der Metalle zueinander: $Pb/(Zr+Ti)$.

Trotz dieser Unzulänglichkeit wurden im ersten Versuch überraschend gute Korrelationen zwischen der chemischen Zusammensetzung der Schichten und des Plasmas festgestellt.

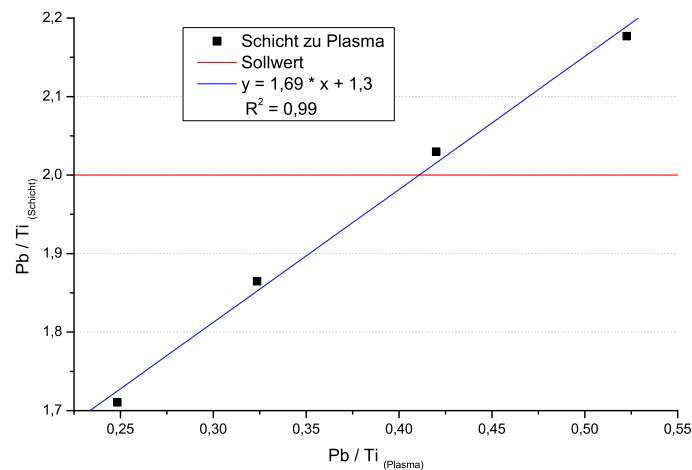


ABBILDUNG 5.4: Auf der Ordinatenachse ist das Verhältnis von Pb/Ti verschiedener PZT-Schichten und auf der Abszissenachse qualitativ das entsprechende Verhältnis des Plasmas aufgetragen. Der Sollwert von 2 ist durch die waagerechte Linie verdeutlicht. Die lineare Regression der vier Messpunkte ergibt einen Korrelationskoeffizienten $R^2 = 0,99$.

5.2 Kristallstruktur und Morphologie

5.2.1 XRD-Messaufbau

Um Aussagen über die Kristallinität sowie die Textur der PZT-Schichten zu erhalten, wurden Röntgenbeugungsanalysen nach der Debey-Scherrer-Methode mit einem *Panalytical X'Pert MRD Pro* durchgeführt. Die Messungen wurden sowohl im symmetrischen, als auch im streifenden Einfall unter Verwendung von $\text{Cu} - \text{K}_\alpha$ Strahlung durchgeführt. In der Messanordnung des symmetrischen Einfalls bewegt sich während der Messung die Probe um den Winkel θ , während sich der Detektor gleichzeitig um den doppelten Winkel 2θ dreht. In der Geometrie des streifenden Einfalls ist die Probe bezogen auf den einfallenden Röntgenstrahl fixiert, und lediglich der Detektor bewegt sich auf einem Kreisabschnitt um die Probe herum. Der Winkel des streifenden Einfalls (Winkel zwischen primärem Röntgenstrahl und Probenoberfläche) ist so zu wählen, dass einerseits möglichst viele Informationen aus der Schicht selbst und weniger aus dem darunter liegenden Substrat kommen und andererseits möglichst die komplette Schicht zum Beugungsbild beiträgt. Deshalb wurde im Falle der vergleichsweise dünnen Platin-Schichten (100 nm) der Winkel des streifenden Einfalls zu $0,5^\circ$, und im Falle der deutlich dickeren PZT-Schichten ($5 - 10 \mu\text{m}$) zu $3,5^\circ$ gewählt. Darüber hinaus wurden Messungen im streifenden Einfall, unter Verwendung eines primären festen Divergenzspalts von $0,5^\circ$ und einem primären Röntgenspiegel durchgeführt, während sekundärseitig ein $0,18^\circ$ Parallelplattenkollimator, ein $0,04 \text{ rad}$ Sollerspalt und ein Proportionalzähler eingesetzt wurden. Bei Messungen in der Geometrie des symmetrischen Einfalls wurde in den primären Strahlengang ein Ni-Filter zur Filterung der $\text{Cu} - \text{K}_\beta$ -Strahlung und ein fester Divergenzspalt von $0,5^\circ$ eingesetzt. Sekundärseitig wurde ein $0,04 \text{ rad}$ Sollerspalt und ein eindimensional ortsempfindlicher Halbleiterdetektor (X'Celerator) genutzt.

5.2.2 Die Platin-Grundelektrode

Das Gros der wissenschaftlichen Veröffentlichungen, die sich mit der Abscheidung von PZT-Schichten befassen, verwendet Platin als Grundelektrode. Im Rahmen dieser Arbeit wird ebenfalls eine (111)-texturierte Platin-Grundelektrode verwendet, da diese im Vergleich zu anderen Metallen mehrere Vorteile aufweist. Aufgrund der geringen Gitterabweichung zwischen Platin und PZT kann sie ihre Textur an die PZT-Schicht weitergeben [Set02], gleichzeitig fungiert sie im Zusammenspiel mit Titan bzw. Titanoxid als Keimbildner und ist chemisch inert.

Notwendige Voraussetzung für die Übergabe der Textur ist eine möglichst ausgeprägte (111)-Orientierung des Platins. Um dies zu verifizieren wurden Röntgenbeugungsaufnahmen, gemessen im streifenden Einfall von drei getemperten Proben (400°C , 450°C und 500°C) durchgeführt (vgl. Abb. 5.5).

Alle Reflexe des kubischen Kristallsystems von Platin sind sichtbar, wobei der (220)-Reflex dominant ist. Das dazugehörige $\theta - 2\theta$ Diffraktogramm (Abb. 5.6) weist hingegen ausschließlich (111)- bzw. (222)-Reflexe auf, was bedeutet, dass die Platinschicht nahezu vollständig (111) texturiert ist. Dies lässt sich auch im Spektrum des streifenden Einfalls erkennen, da bei einer (111)-Phasentextur im kubischen Kristallsystem die (220)-Ebene in Bezug auf die

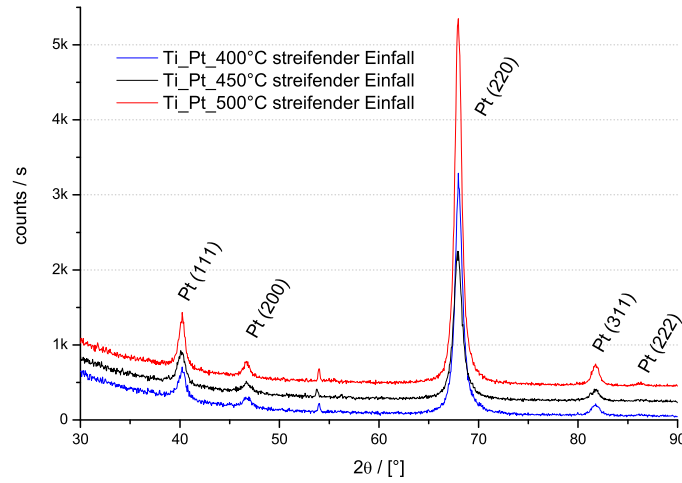


ABBILDUNG 5.5: Röntgenstrahldiffraktogramme, gemessen im streifenden Einfall an getemperten Platin Dünnschichten (400 °C, 450 °C bzw. 500 °C für jeweils 30 min.). Alle Reflexe können kristallinem Platin zugeordnet werden, ausgenommen jener bei 54 °. Dieses Maximum kann ein Artefakt des Probenhalters sein, sofern die bestrahlte Fläche größer als die Probe ist.

Probenoberfläche um 35 ° verkippt ist. Aus diesem Grunde weist in der Messanordnung des streifenden Einfalls der (220)-Reflex bei $2\theta \approx 70^\circ$ ein Maximum in der Intensität auf. Der alles überragende Reflex bei $2\theta \approx 69^\circ$ stammt vom Siliziumsubstrat.

Die mittlere Kristallitgröße der Platinschichten wurde unter Verwendung der Breite der jeweiligen Reflexe mit der Scherrer Gleichung (5.1) ermittelt, wobei der mögliche Einfluss von Schichtspannungen vernachlässigt wurde (Abb. 5.7):

$$a = \frac{K \cdot \lambda}{D \cdot \cos(\theta)}, \quad (5.1)$$

wobei λ die Wellenlänge der Cu – K $_{\alpha}$ Strahlung beschreibt, K die Scherrer-Konstante ist (0,73 - 1,03) und D die Halbwertsbreite des Bragg'schen Reflexes darstellt. Die Korngröße, ermittelt aus den Werten des symmetrischen Einfalls, ist doppelt so groß wie diejenige des streifenden Einfalls. Im ersten Fall wurden die (111)- bzw. (222)-Reflexe bei $2\theta \approx 40^\circ$ bzw. $2\theta \approx 86^\circ$ herangezogen. Die Beugung findet beim symmetrischen Einfall an parallel zur Probenoberfläche liegenden Netzebenen statt, d.h. es wird die vertikale Kristallausdehnung a gemessen. Beim streifenden Einfall findet die Beugung, je nach Reflex, an unterschiedlich schräg zur Probenoberfläche liegenden Netzebenen statt, es wird folglich die Ausdehnung a in dieser schrägen Richtung α gemessen (vgl. Abb. 5.7).

Sind die Kristallite in Wachstumsrichtung der Schicht größer ausgedehnt als senkrecht dazu, so liefert die symmetrische Messanordnung größere Werte als die Konfiguration des streifenden Einfalls (vgl. Abb. 5.7). Demzufolge lassen sich die Messergebnisse dahingehend interpretieren, dass in den Platin-Schichten die Kristallite länglich und parallel zur Wachstumsrichtung

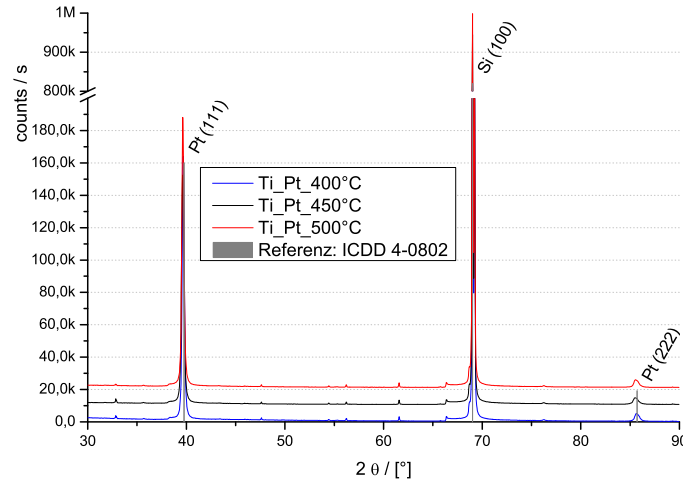


ABBILDUNG 5.6: $\theta - 2\theta$ Röntgenstrahldiffraktogramme an getemperten Platin Dünnschichten ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ für jeweils 30 min.). Lediglich der Pt (111)-Reflex ist neben dem Si (100)-Reflex sichtbar. Das Referenzspektrum des Platins (ICDD 00-004-0802) ist durch die senkrechten grauen Linien dargestellt.

der Schicht orientiert sind. Aus den vorliegenden Messungen konnte keine Korrelation zwischen mittlerer Kristallgröße und Temperatur gefunden werden.

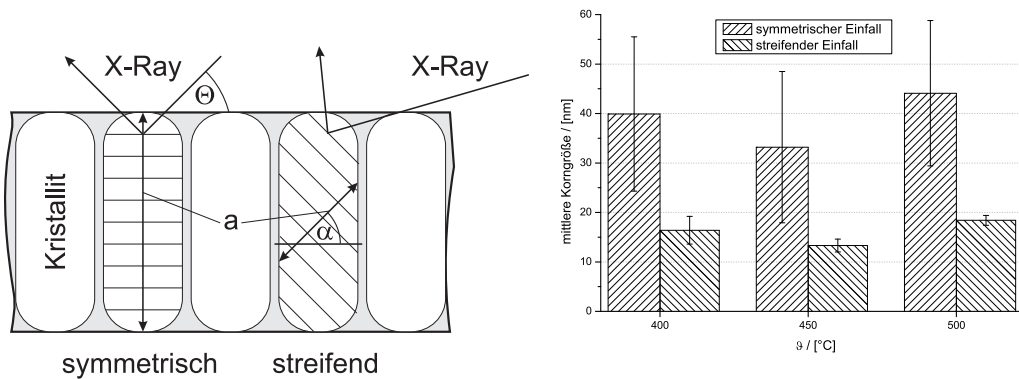


ABBILDUNG 5.7: Links: Die symmetrische Messanordnung liefert Informationen über die Kristallgröße a orthogonal zur Substratoberfläche. Im streifenden Einfall hingegen, wird die Ausdehnung a der Kristalle relativ zur Probenoberfläche in Richtung $\alpha = 90 - \frac{2\theta}{2}$ gemessen. Rechts: Korngröße der getemperten Platinschichten ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ für jeweils 30 min.), ermittelt aus der Scherrer-Gleichung.

5.2.3 Die PZT-Funktionsschicht

PZT kann neben weiteren Kristallstrukturen die so genannte Perowskit-Struktur annehmen. Das Auftreten des piezoelektrischen Effektes ist im Falle des PZT an die Perowskit-Struktur gekoppelt. Diese Kristallstruktur, benannt nach dem Mineral – Perowskit, welches 1839 von Gustav Rose mit der Summenformel CaTiO_3 entdeckt wurde. Allgemein lautet die Summenformel eines Festkörpers in der Perowskit-Struktur: ABX_3 , wobei X für O^{2-} oder F^- steht, A für ein großes und B stellvertretend für ein kleines Kation steht (vgl. Abb. 5.8).

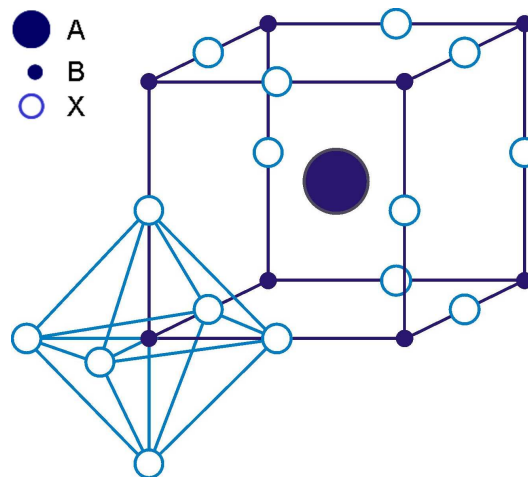


ABBILDUNG 5.8: Schematische Darstellung einer gebräuchlichen tetragonalen Elementarzelle der Perowskit-Struktur [Sam05]. Mit X: O^{2+} oder F^+ , A, B: Kationen.

Um die Kristallinität der PZT Schichten zu beurteilen, wurden ebenfalls Röntgendiffraktogramme erstellt, sowohl im streifenden als auch im symmetrischen Einfall. An den ersten Proben konnte allerdings keinerlei Kristallinität nachgewiesen werden. Erst das Anheben der Substrattemperatur und der bias-Spannung und damit letztlich des Energieeintrags in die wachsende Schicht, führten zu kristallinen Anteilen in den Schichten. Abbildung 5.9 zeigt Spektren von vier Proben, die bei verschiedenen Substrattemperaturen (500 °C, 550 °C, 600 °C bzw. 650 °C) hergestellt wurden.

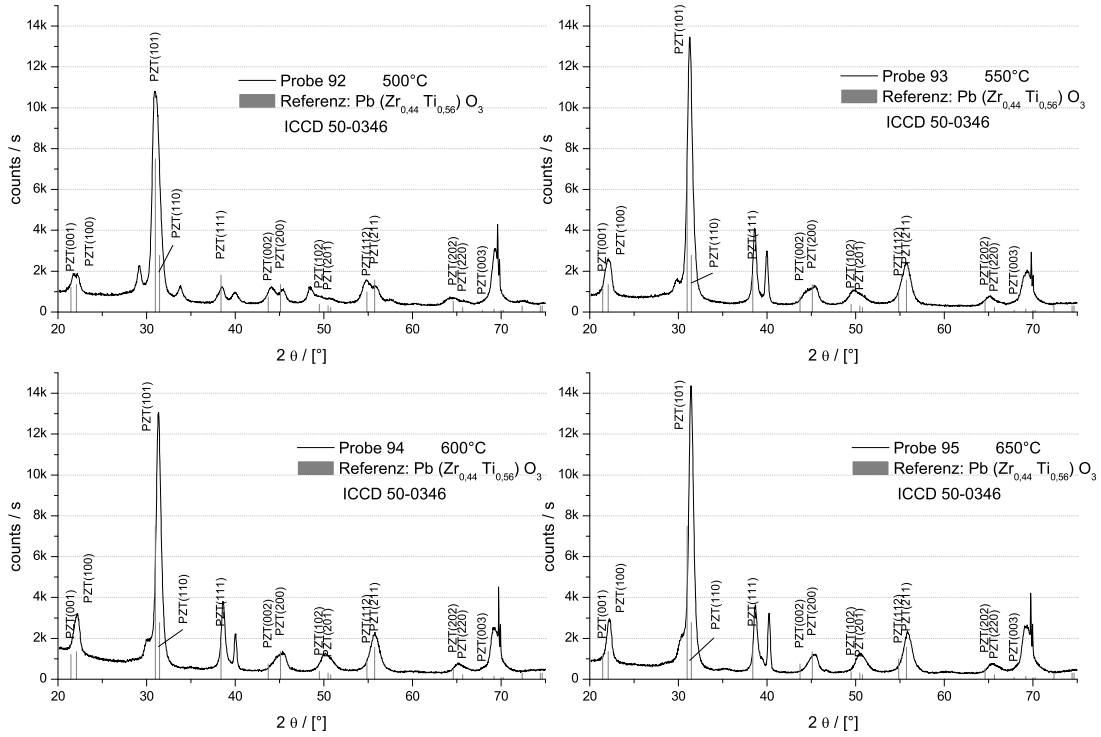


ABBILDUNG 5.9: XRD-Diffraktogramme von vier PZT-Schichten, gesputtert bei 500 °C, 550 °C, 600 °C bzw. 650 °C, gemessen im symmetrischen Einfall. Zum Vergleich das dazugehörige ICDD Spektrum 0-050-0346 von $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,44}\text{Ti}_{0,56})\text{O}_3$. Mit zunehmender Temperatur wird der PZT (101)-Reflex ausgeprägter. Reflexe des PbO verschwinden. Weitere Beschichtungsparameter: $P = 600 \text{ W}$, $U_{bias} = 120 \text{ V}$, $t = 30 \text{ min}$, $\dot{V}_{Ar} = 800 \text{ sccm}$ und $\dot{V}_{O_2} = 20 \text{ sccm}$.

Alle vier Diffraktogramme können in guter Übereinstimmung dem Referenzspektrum (ICDD⁴ 0-050-0346, graue senkrechte Striche) zugewiesen werden, wobei leichte Abweichungen zwischen den gemessenen Reflexen und dem Referenzspektrum (Peakshift) sich auf Schichtspannungen zurückführen lassen. Bei dem untersuchten Material handelt es sich z.T. um tetragonales, polykristallines PZT der Punktgruppe 4mm (Perowskit). Generell trägt in einem Röntgendiffraktogramm nur der kristalline Anteil eines Materials zum Spektrum bei. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass sich keinerlei quantitative Aussagen über das Verhältnis vom kristallinen zum amorphen Materialanteil treffen lassen.

In allen Diagrammen sind bei $2\theta \approx 40^\circ$ und $2\theta \approx 70^\circ$ Reflexe zu sehen, die nicht dem PZT Referenzspektrum zuzuordnen sind. Der erste Reflex weist wiederum auf (111)-orientiertes Platin hin, der zweite Reflex hingegen ist der (100)-Reflex des Siliziumsubstrats. Ferner sind in Abbildung 5.9 für 500 °C bei $29,1^\circ$, $33,8^\circ$ und $48,3^\circ$ weitere Reflexe erkennbar, die ebenfalls nicht dem PZT Referenzspektrum zuzuordnen sind. Dagegen lassen sich diese Reflexe mit dem

⁴International Center for Diffraction Data.

Referenzspektrum des Bleioxids in Verbindung bringen. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität dieser drei Reflexe des Bleioxids deutlich ab, bis sie schließlich bei $\vartheta = 650^\circ\text{C}$ verschwunden sind.

Wie in 5.2.2 beschrieben, wurde auch die mittlere Kristallgröße der PZT-Schichten anhand der Scherrer-Gleichung bestimmt. Mit steigender Substrattemperatur nimmt die mittlere Kristallitgröße von $a = 18\text{ nm}$ bei 500°C auf $a = 26\text{ nm}$ bei 650°C zu (vgl. Abb. 5.10).

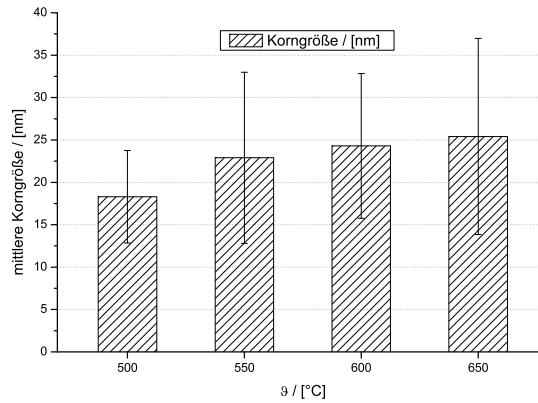


ABBILDUNG 5.10: Korngröße von vier PZT-Schichten, gesputtert bei 500°C , 550°C , 600°C bzw. 650°C , ermittelt nach der Scherrer-Gleichung.

Jedoch sind der Verwendung höherer Substrattemperaturen ($\vartheta > 700^\circ\text{C}$) durch die gesteigerte Beweglichkeit von Bleiionen bzw. Bleioxidmolekülen und damit verbunden das Einsetzen einer verstärkten Ausdiffusion, enge Grenzen gesetzt. Die so ausgelöste Verarmung des Bleianteils in der PVD-Schicht führt bevorzugt zur Ausbildung der Pyrochlor-Struktur PbTi_3O_7 [Set02]. Für das Herstellen von PZT-Schichten mittels GFS ergibt sich daraus ein optimales Prozessfenster bei Temperaturen von $600^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 700^\circ\text{C}$, um einen möglichst großen Anteil der Schicht in der gewünschten Perowskit-Struktur kristallisieren zu lassen.

Neben der Temperatur hat die bias-Spannung den größten Einfluss auf die Morphologie der entstehenden PZT-Schicht, welcher anhand von XRD-Messungen und REM-Bildern der Bruchkanten ermittelt wurde. In Abbildung 5.11 ist auf der linken Seite ein Diffraktogramm der Proben 239 bis 243 im Definitionsbereich $20^\circ \leq 2\theta \leq 67^\circ$ gezeigt. Auf der rechten Seite, ist der Ausschnitt ($28^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$) des selben Diagramms vergrößert dargestellt. Alle Proben wurden mit identischen Prozessparametern hergestellt, lediglich die bias-Spannung variierte. Die entsprechenden Messungen wurden alle im symmetrischen Einfall durchgeführt. Zum Vergleich ist das Referenzspektrum (ICDD 0-050-0346) durch graue senkrechte Striche eingeblendet. Das Gros der Reflexe auf der linken Seite des Diagrams lässt sich diesem Referenzspektrum zuordnen. Ausgenommen sind fünf Reflexe bei $2\theta \approx 29,7^\circ$; $39,8^\circ$; $47,6^\circ$; $56,2^\circ$ und $61,6^\circ$. Der erste und fünfte Reflex stammen vom Zirkoniumdioxid, der zweite Reflex bei $2\theta \approx 39,8^\circ$ rührt vom (111)-orientierten Platin her und der dritte und vierte Reflex bei $2\theta \approx 47,6^\circ$ bzw. $56,2^\circ$ lassen sich dem Silizium zuordnen.

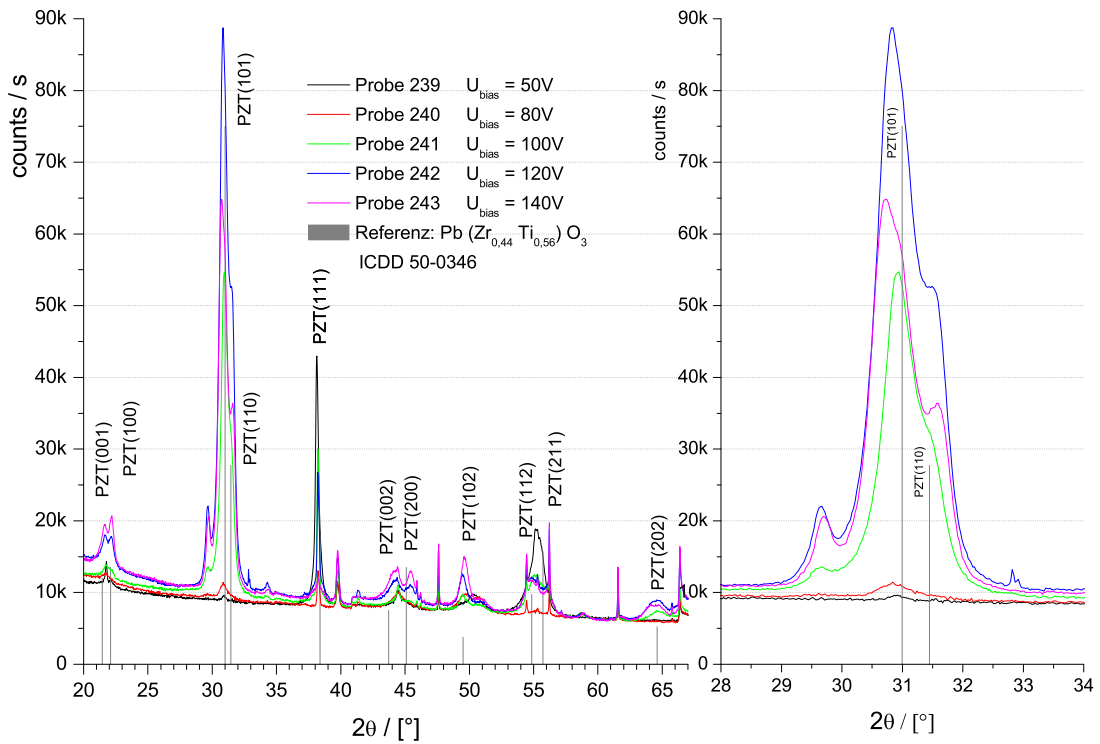


ABBILDUNG 5.11: Links: Übersichtsspektrum von Probe 239 bis 243, dargestellt in dem Bereich $20^\circ \leq 2\theta \leq 67^\circ$, hergestellt bei verschiedenen bias-Spannungen, gemessen im symmetrischen Einfall. Rechts: Die selben Spektren im Bereich $28^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$ vergrößert dargestellt. Zum Vergleich das Referenzspektrum ICDD 0-050-0346.

Der Hauptreflex bei $2\theta \approx 38,1^\circ$ der Probe 239 könnte (111)-orientiertem PZT oder auch Titan entsprechen. Ein weiterer weniger intensiver Reflex der eindeutig von PZT stammt erscheint bei $2\theta \approx 55,1^\circ$. Das REM-Bild dieser Probe (vgl. Abb. 5.12) weist deutliche Strukturen eines kolumnaren Schichtwachstums auf, was auf eine geringe mechanische Stabilität schließen lässt. Da Probe 240 im XRD-Spektrum keinerlei nennenswerte Reflexe aufweist, muss eine amorphe oder nanokristalline Struktur der Schicht vermutet werden. Das entsprechende REM-Bild (Abb. 5.13) unterstützt diese Aussage. Die folgenden Proben Nr. 241 - 243 haben ihre Hauptreflexe an der Stelle des (101)-orientierten PZT ($2\theta \approx 31^\circ$, vgl. rechte Seite des Bildes) und weitere Reflexe, die sich mit dem PZT-Referenzspektrum decken. Abermals liegt hier, zumindest teilweise, tetragonales, polykristallines PZT der Punktgruppe 4mm (Perowskit) vor. Probe 242 besitzt an dieser Stelle den intensivsten Reflex, was auf eine maximale Kristallitgröße hindeutet. Diese Aussage kann mit den zugehörigen REM-Bildern (vgl. Abb. 5.13 - 5.14) unterstützt werden. Noch höhere bias-Spannungen führen jedoch zu lokalen Delaminationen der Schichten, so dass ein Optimum bei $U_{bias} \approx 120$ V ermittelt werden konnte. Zwei weitere Indizien, die für die Zunahme der Spannung in den Schichten mit steigender bias-Spannung sprechen, sind die Verbreiterung der Hauptreflexe und die wachsende Abweichung (Peakshift) zwischen gemessenen Reflexen und Referenzspektrum.

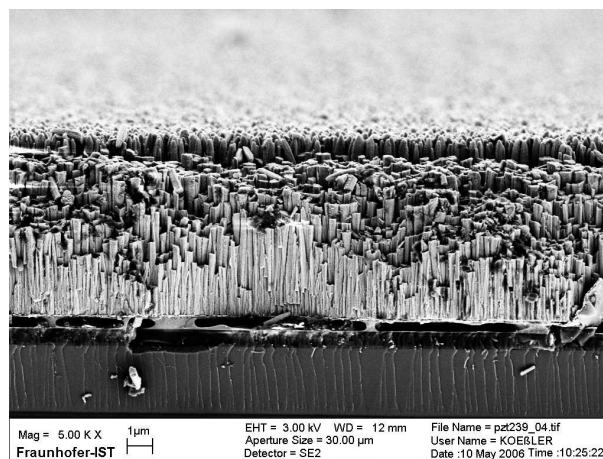


ABBILDUNG 5.12: REM-Bild einer Bruchkante von Probe 239 bei 5 k-facher Vergrößerung. $\vartheta = 680^\circ\text{C}$ und $U_{bias} = 50$ V. Kolumnares Wachstum, geringe mechanische Stabilität, brüchige Schicht.

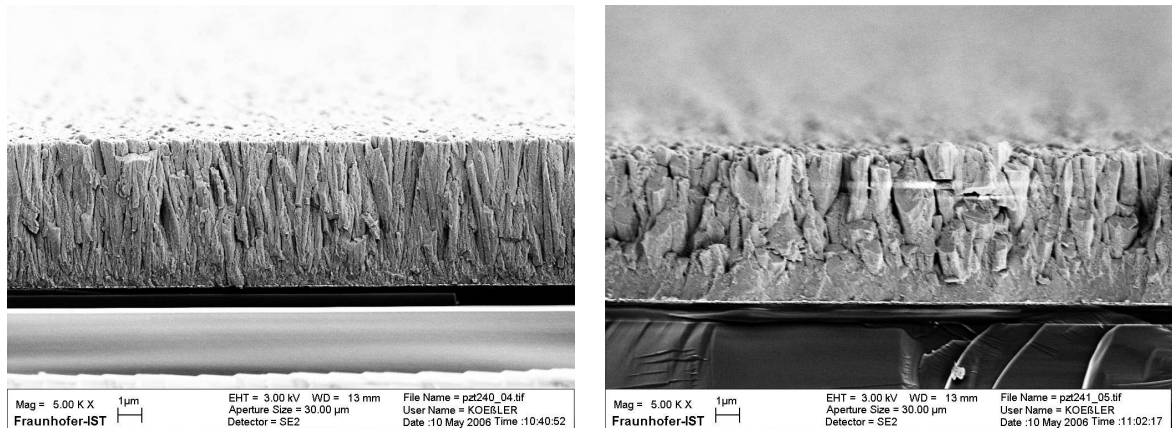


ABBILDUNG 5.13: Links: REM-Bild einer Bruchkante von Probe 240 bei 5 k-facher Vergrößerung. $\vartheta = 680^\circ\text{C}$ und $U_{bias} = 80\text{ V}$. Zusammenhängende geschlossene Schicht, kolumnares Wachstum überwiegt, glasiges Erscheinungsbild, amorph bzw. nanokristallin. Rechts: REM-Bild einer Bruchkante von Probe 241 bei 5 k-facher Vergrößerung. $\vartheta = 680^\circ\text{C}$ und $U_{bias} = 100\text{ V}$. Zusammenhängende geschlossene Schicht, samtiges Erscheinungsbild (diffuse Lichtreflexion), polykristalline Anteile in strukturlosem Untergrund.

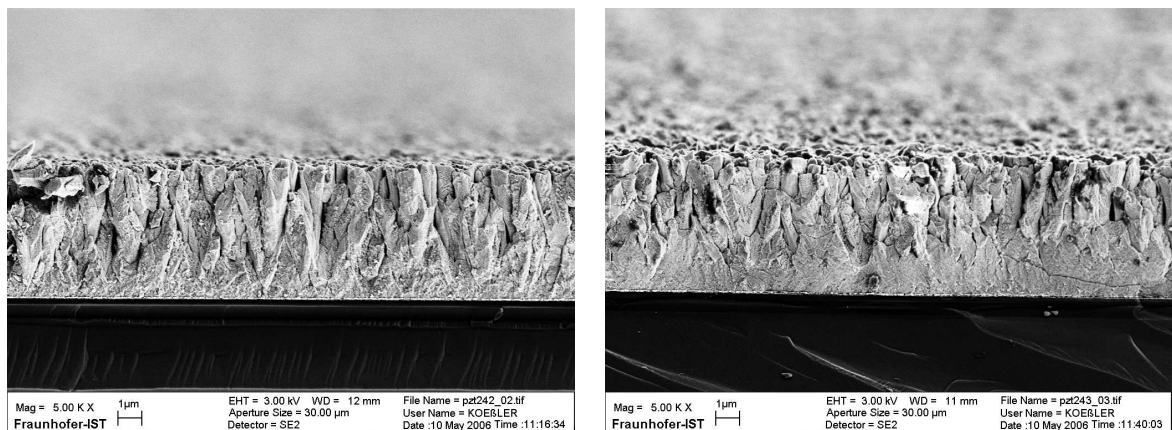


ABBILDUNG 5.14: Links: REM-Bild einer Bruchkante von Probe 242 bei 5 k-facher Vergrößerung. $\vartheta = 680^\circ\text{C}$ und $U_{bias} = 120\text{ V}$. Geschlossene dichte Schicht, samtiges Erscheinungsbild (diffuse Lichtreflexion), strukturloser Untergrund ist minimal. Rechts: REM-Bild einer Bruchkante von Probe 243 bei 5 k-facher Vergrößerung. $\vartheta = 680^\circ\text{C}$ und $U_{bias} = 140\text{ V}$. Dichte geschlossene Schicht, samtiges Erscheinungsbild (diffuse Lichtreflexion), strukturloser Untergrund ist deutlich größer.

Auch im Falle der bias-Spannung gibt es also ein optimales Parameterfenster, in dem das kristalline Wachstum der Schicht gefördert wird. Zu niedrige Spannungen führen zu kolumnaren Schichten geringer Festigkeit, während eine zu hohe bias-Spannung die Kristallisation in der Schicht behindert und schließlich zu strukturlosen, extrem dichten und verspannten Schichten führt, die im Extremfall delaminieren.

5.3 Prozessparameter

Anhand der Morphologie, der Stöchiometrie, der Struktur und der mechanischen Stabilität der PZT-Schichten wurden weitere Prozessparameter ermittelt und optimiert. Diese Parameter werden in Tabelle 5.2 zusammenfasst.

Parameter	Wert	Einheit
Prozessdruck	40 - 50	Pa
Argonfluss	800 - 1000	sccm
Sauerstofffluss	20	sccm
Substrattemperatur	550 - 700	°C
Quellenleistung	600	W
bias Spannung	100 - 140	V
bias Frequenz	0 - 350	kHz

TABELLE 5.2: Für die Synthese einer optimalen PZT-Schicht ermittelte Prozessparameter, hergestellt mit dem GFS-Verfahren.

Wie bereits in Abschnitt 5.1 angesprochen, ist die korrekte Stöchiometrie der PZT-Schichten essentiell. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die chemische Komposition der PZT-Schichten variiert, indem die Längen der Segmente der Targets (Blei, Zirkonium und Titan) entsprechend angepasst wurden. Dieses Verfahren ist im Vergleich zu der schmelzmetallurgischen Herstellung eines Targets preiswert und weniger zeitaufwändig. Trotzdem mussten insgesamt 16 verschiedene Targetzusammensetzungen gefertigt, eingebaut und getestet werden, bis schließlich die gewünschte Schichtstöchiometrie nahezu erreicht wurde. Die Gründe für diese Empirie sind vielfältig. So beeinflussen zum einen materialspezifische Größen, wie z.B. die Sputterausbeute der Metalle, zum anderen anlagenspezifische Größen, wie z.B. der Ort der Entladung oder die Vorgeschichte des Targets, die chemische Zusammensetzung der PZT-Schichten. Auch prozessspezifische Größen, wie das Wechselwirken von Parametern oder die Tatsache, dass ein Parameter mehrere Schichteigenschaften gleichzeitig beeinflusst, machen die Prozessentwicklung zu einem arbeitsintensiven Kapitel. Schlussendlich wurde ein Target gewählt, welches zu Schichten der gewünschten Zusammensetzung führte:

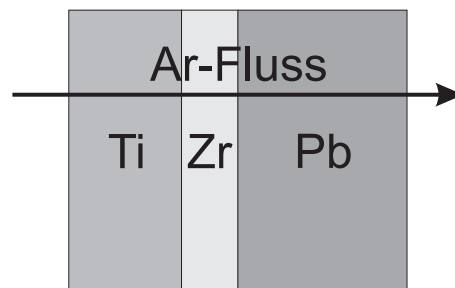


ABBILDUNG 5.15: Target Nr. 16: $l_{Ti} = 20$ mm, $l_{Zr} = 10$ mm, $l_{Pb} = 30$ mm.

6 Elektrische Eigenschaften

Im Folgenden werden die ferro-, di- und piezoelektrischen Materialeigenschaften der PZT-Schichten ermittelt, um Aussagen über deren Qualität treffen zu können. Die Messung der ferroelektrischen Hysteresekurve $P = f(E)$ ist eine Großsignalmessung, was bedeutet, dass das Material durch die angelegte Spannung mit jeder Periode umpolarisiert wird. Die Messungen der realtiven Permittivität ϵ , des piezoelektrischen Koeffizienten d_{33f} und des piezoelektrischen Moduls e_{31f} hingegen, lassen sich den Kleinsignalmessungen zuordnen. Sämtliche Messungen sind an Kondensatorstrukturen, wie in Abbildung 6.1 dargestellt, durchgeführt. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die verwendeten Geräte, die zur Beurteilung der elektrischen und elektromechanischen Schichteigenschaften herangezogen wurden:

Verfahren	Gerät	Typ	Schichteigenschaft
Elektrisch	LCR-Meter	HP 4263A	$R, C, \epsilon, \tan(\delta)$
	Sawyer-Tower	Eigenbau	$P = f(\vec{E}), P_R, E_C$
Elektrome- chanisch	4-Punkt Biege- messplatz	aix4PB	e_{31}
	Laser- Interferrometer	aixDBLI	d_{33}
	Weißlicht- Interferrometer	atos, Micromap	statische Membranbewegung
	Vibrometer	Ploytec MSA 400	dynamische Membranbewegung

TABELLE 6.1: Zuordnung der ermittelten Schichteigenschaften zu den jeweils verwendeten Messgeräten und Methoden.

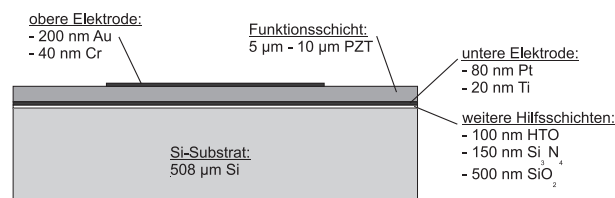


ABBILDUNG 6.1: Querschnitt einer Teststruktur zur Ermittlung der di-, ferro- und piezoelektrischen Materialeigenschaften der PZT-Schichten. Die Prozessabfolge zur Herstellung der Teststrukturen ist in Tabelle 7.1 zusammengestellt.

6.1 Relative Permittivität

PZT zählt im elektrischen Sinne zu der Stoffgruppe der Dielektrika, die sich im Vergleich zu Metallen und Halbleitern dadurch auszeichnet, dass ihre Valenzen vergleichsweise fest gebunden sind. Es stehen daher praktisch keine freien Ladungsträger zur Verfügung und die elektrische Leitfähigkeit verschwindet. Die Bandstrukturen von Isolatoren und Halbleitern sind sich zwar sehr ähnlich, jedoch ist die Breite der verbotenen Zone im Falle des Isolators wesentlich größer. Ein Dielektrikum besitzt daher typischerweise ein bis 100 freie Ladungsträger pro Kubikzentimeter, während im intrinsischen Silizium etwa 10^{16} und im Metall sogar ca. 10^{23} freie Elektronen je Kubikzentimeter zur Leitung des elektrischen Stromes zur Verfügung stehen.

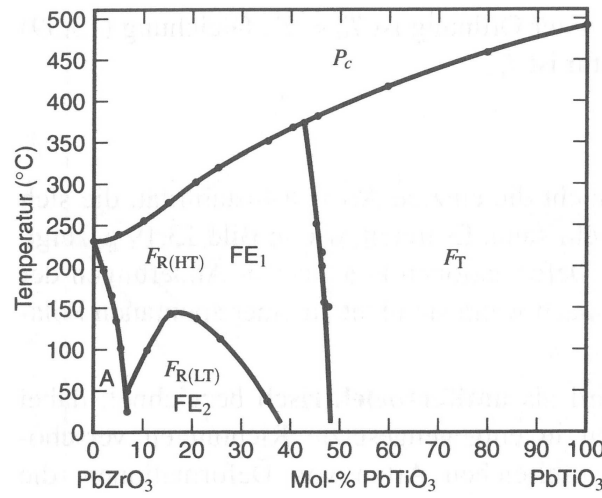


ABBILDUNG 6.2: Kristallographisches Phasendiagramm: Ferroelektrische (F), antiferroelektrische (A) und paraelektrische (P) Phasen der festen Lösung $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$. Der Index T bezeichnet eine tetragonale, C eine kubische, R eine trigonale Phase, von der es Hochtemperatur- (HT) und Tieftemperatur- (LT) Formen gibt. Nahe der morphotropen Phasengrenze erreichen viele Materialparameter ihr Maximum [Kit02].

Abbildung 6.2 zeigt das binäre Phasendiagramm der festen Lösung $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$. Alle Materialien der Mischungsreihe dieses Systems besitzen bei hohen Temperaturen das kubische Perowskitgitter. Unterhalb der Curie-Temperatur nehmen PbTiO_3 -reiche Mischungen eine tetragonale Kristallstruktur an, während PbTiO_3 -arme Mischungen in eine trigonale Phase übergehen. Bei einer Zusammensetzung von $\frac{\text{PbZrO}_3}{\text{PbTiO}_3} = \frac{52}{48}$ bis $\frac{\text{PbZrO}_3}{\text{PbTiO}_3} = \frac{56}{44}$ können beide ferroelektrischen Phasen nebeneinander existieren [JT80]. In diesem Bereich nehmen viele Materialeigenschaften Extremwerte an. So zeigt ϵ bei der morphotropen Phasengrenze eine Singularität (vgl. [BJ71]), aber auch die piezoelektrischen Koeffizienten d_{ij} erreichen hier ihr globales Maximum. Aufgrund dieser Korrelation wird die relative Permittivität ϵ zu einem wichtigen und gleichzeitig einfach zu ermittelnden Indikator für die richtige chemische Zusammensetzung bzw. für gute piezoelektrische Koeffizienten d_{ij} : Nur Schichten mit einer vergleichsweise hohen relativen Permittivität ϵ besitzen eine Stöchiometrie, die der morphotro-

pen Phasengrenze nahe ist und versprechen somit hohe piezoelektrische Koeffizienten d_{ij} . Die relative Permittivität ϵ des PZT wird aus der Messung der Kapazität eines Parallelplattenkondensators ermittelt,

$$C = \epsilon_0 \epsilon \cdot \frac{A}{t} \quad (6.1)$$

wobei C die Kapazität, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, ϵ die relative Permittivität, A die Kondensatorfläche und t den Plattenabstand darstellen. Die relative Permittivität ist im Falle eines isotropen Dielektrikums eine skalare Größe. PZT hingegen ist ein polykristallines Material, welches seine Anisotropie spätestens durch einen Polungsprozess erfährt. Somit ist ϵ ein Tensor zweiter Stufe, der sich aber aufgrund von Kristallsymmetrien in seiner Schreibweise vereinfacht darstellen lässt:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

Durch die Probengeometrie wird bei der Messung lediglich die Komponente ϵ_3 bestimmt. Um die Kapazität der Kondensatoren zu ermitteln, wird eine LCR-Messbrücke des Typs HP 4263A verwendet, die nach der so genannten *Auto Balancing Bridge*-Methode arbeitet. Das Messsignal ist eine sinusförmige Wechselspannung mit $U = 1 \text{ V}_{\text{ss}}$ bei der Audiomittelfrequenz $f = 1 \text{ kHz}$. Neben der Kapazität wird zusätzlich der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ erfasst. Die Messanordnung ist in Abbildung 6.3 dargestellt.

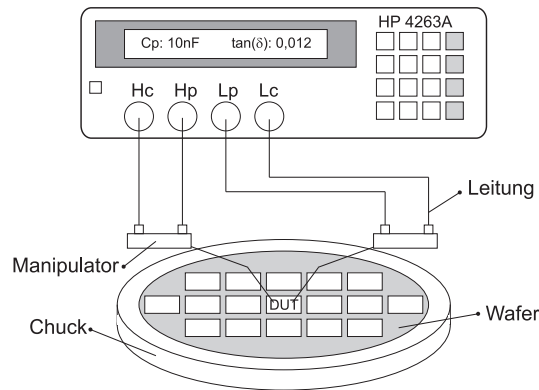


ABBILDUNG 6.3: Messaufbau zur Bestimmung von ϵ_3 und $\tan(\delta)$ der Kondensatoren mit PZT als Dielektrikum.

Die Kondensatoren lassen sich mit einem Ersatzschaltbild (ESB) beschreiben, dass aus einer Kapazität und einem parallel geschalteten Wirkwiderstand besteht, wobei letzterer die Restleitfähigkeit des PZT repräsentiert. So lässt sich aus dem ESB das Zeigerdiagramm der Leitwertoperatoren bzw. der Ströme ableiten (Abb. 6.4).

Abbildung 6.5 zeigt repräsentative Messergebnisse der relativen Permittivität ϵ_3 an PZT-Schichten. Pro Probe sind sechs Reihen à zwölf Kondensatoren durch eine Strukturierung

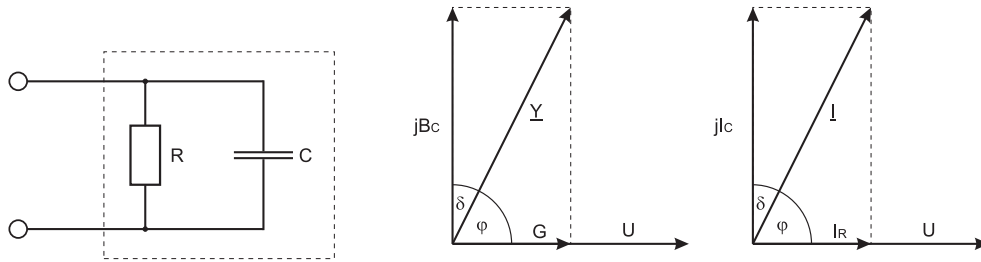


ABBILDUNG 6.4: ESB der Kondensatoren mit den Zeigerdiagrammen der Leitwertoperatoren bzw. der Ströme.

der Topelektrode realisiert worden. Die vier Diagramme zeigen jeweils eine dieser Reihen von vier verschiedenen Proben (Probe 120, 123, 124 und 127).

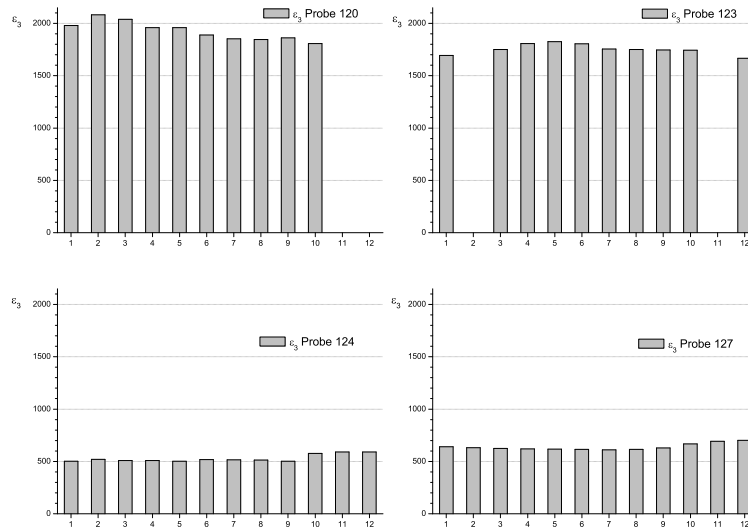


ABBILDUNG 6.5: Relative Permittivitäten von je zwölf Kondensatoren der Proben 120, 123, 124 und 127.

In den Diagrammen der Proben 120 und 123 konnten jeweils zwei Kondensatoren Nr. 11 und 12 bzw. Nr. 2 und 11 aufgrund von Kurzschlüssen nicht vermessen werden. Innerhalb der Proben streuen die Messwerte der relativen Permittivität nur wenig (4,7 % bis 6,6 %). Hingegen gibt es erhebliche Unterschiede in der relativen Permittivität zwischen den verschiedenen Proben. So beträgt die mittlere Permittivität der Probe 120 $\bar{\epsilon}_3 = 1927$, während der entsprechende Wert der Probe 124 lediglich bei $\bar{\epsilon}_3 = 529$ liegt. Dieses Phänomen ist nicht überraschend und lässt sich auf die starke Abhängigkeit der relativen Permittivität von der chemischen Zusammensetzung des Dielektrikums zurückführen.

In Abbildung 6.6 sind die Verlustfaktoren $\tan(\delta)$ den entsprechenden Permittivitäten aus Ab-

bildung 6.5 zugeordnet. Sämtliche Verlustfaktoren sind kleiner als 0,03, jedoch streuen auch diese erheblich von Probe zu Probe.

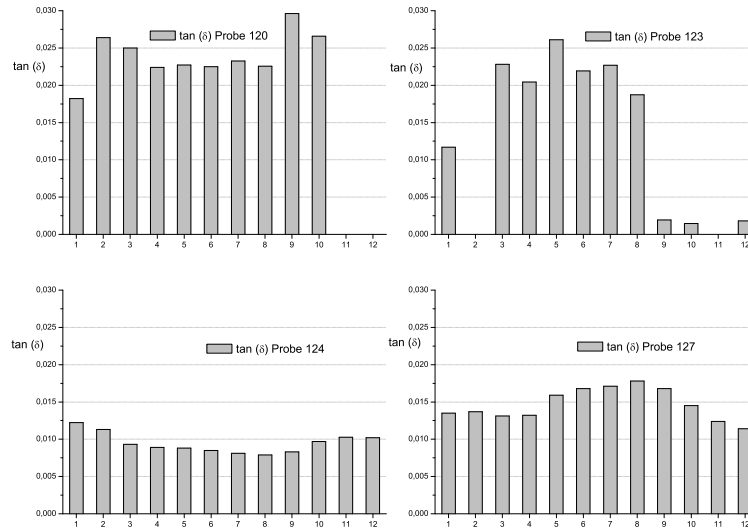


ABBILDUNG 6.6: Verlustfaktoren von je zwölf Kondensatoren der Proben 120, 123, 124 und 127.

6.2 Ferroelektrische Hysteresekurve

PZT ist ein Perowskite und gehört gleichzeitig zu der Gruppe der Ferroelektrika. Ferroelektrika sind kristalline Substanzen, die eine permanente spontane elektrische Polarisation besitzen. Im ferroelektrischen Zustand fällt der Schwerpunkt der positiven Ladungen des Kristalls nicht mit dem der negativen Ladungen zusammen. Sowohl der Betrag der Polarisation als auch ihre Orientierung kann durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes beeinflusst werden. Ferroelektrizität ist somit das Analogon zum Ferromagnetismus. Die spontane Polarisation ist der Ordnungsparameter des ferroelektrischen Zustands sowie die spontane Magnetisierung der Ordnungsparameter des ferromagnetischen Zustands ist.

Das Auftreten der spontanen Polarisation ist dadurch bedingt, dass die Struktur eines ferroelektrischen Kristalls durch kleine Verschiebungen von Ionen aus einer unpolaren Struktur abgeleitet werden kann. In den meisten ferroelektrischen Kristallen wird die unpolare Struktur oberhalb einer kritischen Temperatur (Curie-Temperatur T_C) stabil. Der Kristall durchläuft mit steigender Temperatur einen Phasenübergang von der polaren Phase (ferroelektrisch) in eine unpolare Phase (paraelektrisch). Die Curie-Temperaturen T_C der verschiedenen Kristalle der Perowskit-Klasse liegen zwischen einigen zehn Kelvin so z.B. $CdTiO_3$ mit $T_C = 55K$ und reichen bis zu $T_C = 1480K$, wie im Falle des $LiNbO_3$. Der Verlauf der ferroelektrischen Hysteresekurve lässt sich mit der Landau-Theorie erklären, was bereits an anderer Stelle ausführlich geschehen ist [Kit02].

Ferroelektrische Hysteresekurven können mit einem bereits 1930 von Sawyer und Tower entworfenen Schaltkreis [CS30] gemessen werden, wie er in Abbildung 6.7 skizziert ist. Der zu untersuchende Kondensator C_{ferro} mit PZT als Dielektrikum wird mit einem linearen Messkondensator C_0 , welcher den Ladestrom integriert, in Reihe geschaltet, wobei gilt: $C_0 \gg C_{ferro}$. Die am Kondensator C_0 abfallende Spannung ist proportional zur Polarisation der Messprobe. An die Reihenschaltung beider Kapazitäten wird eine sinusförmige Wechselspannung von $f = 50\text{Hz}$ angelegt. Die Amplitude der Spannung ist so gewählt, dass die Hystereseschleife voll durchlaufen wird, so dass die beiden Sättigungsäste geschlossen sind. Bei den verwendeten Proben ist eine Amplitude von $U = 45\text{V}$ bis $U = 75\text{V}$ ausreichend. Die Spannung U_x , die am Testkondensator C_{ferro} anliegt, lenkt den Elektronenstrahl des Oszilloskops in horizontaler Richtung ab. Das elektrische Feld im Ferroelektrikum ist der Quotient aus der am Testkondensator anliegenden Spannung U_x und der Dicke t der PZT-Schicht: $E = \frac{U_x}{t}$. Da die beiden Kondensatoren in Reihe geschaltet sind und die Kapazität des Oszilloskops mit 25pF zu vernachlässigen ist, besitzen sie praktisch die gleiche Ladungsmenge Q . Die am linearen Messkondensator C_0 abfallende Spannung U_y ist daher proportional zur Ladung des ferroelektrischen Kondensators: $Q = U_x C_{ferro} = U_y C_0$. Die Polarisation P des Ferroelektrikums ist die Ladung Q des Kondensators C_{ferro} dividiert durch die Fläche A der Elektroden. Somit verhält sich die Spannung U_y proportional zu P . Legt man diese Spannung auf die vertikalen Ablenkplatten des Oszilloskops, so kann der Zusammenhang $P = f(E)$ im x-y-Betrieb auf dem Bildschirm dargestellt werden.

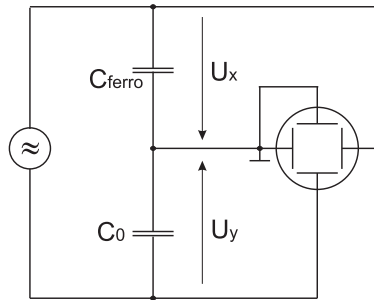


ABBILDUNG 6.7: Messschaltung nach Sawyer und Tower zur Messung der ferroelektrischen Hystereseschleife [CS30].

In Abbildung 6.8 sind vier typische gemessene $P = f(E)$ -Hysteresen dargestellt. Beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes wird das Domänenwachstum in Richtung des Feldes begünstigt. Dies geschieht z.B. durch Bewegung von Domänenwänden senkrecht zur Feldrichtung. Zusätzlich können neue, in Feldrichtung orientierte Domänen entstehen und wachsen, bis im Extremfall der gesamte Kristall aus einer Domäne besteht. Ändert sich die Richtung des elektrischen Feldes, orientiert sich die Polarisation durch den gleichen Prozess wieder um. Beim Vergleich der vier Hysteresekurven fällt auf, dass die Proben 124 und 127 viel früher in die Sättigung gelangen, als die Proben 120 und 123. Die Schleifen an den Enden der Hysteresen von Probe 127 lassen auf eine Phasenverschiebung zwischen U_x und U_y schließen, die mit der einfachen verwendeten Messschaltung nicht kompensiert werden kann. Zur quantitativen

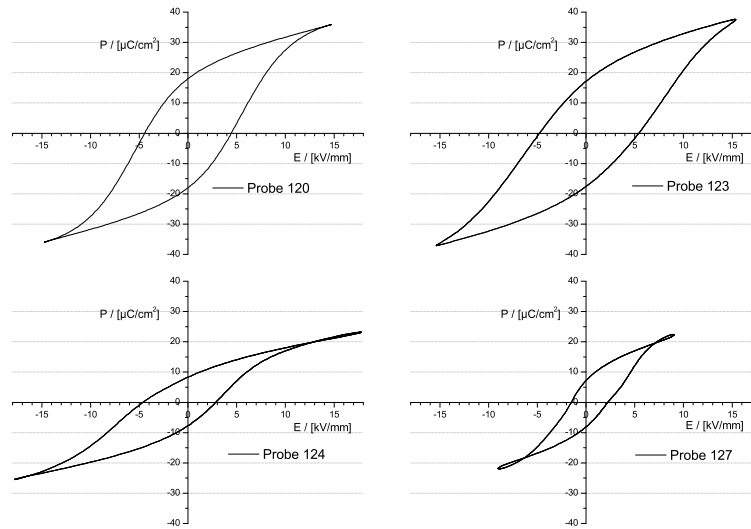


ABBILDUNG 6.8: *Ferroelektrische Hysteresekurven der Proben 120, 123, 124 und 127.*

Beschreibung der Hysteresekurven werden in Tabelle 6.2 die Remanenz P_R und die Koerzitivfeldstärke E_C herangezogen. Eine große remanente Polarisation P_R weist in aller Regel auch auf gute piezoelektrische Eigenschaften hin [BJ71]. Sehr niedrige Koerzitivfeldstärken in Verbindung mit einer charakteristischen Einschnürung der Hysteresekurve um den Nullpunkt, wie bei Probe 127, lassen einen antiferroelektrischen Anteil vermuten. Zum Vergleich sind in Tabelle 6.2 neben den Ergebnissen der Messungen an den Proben 120, 123, 124 und 127 auch weitere Werte aus der Literatur angegeben.

Verfahren	Probe/Referenz	$P_R / [\frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}]$	$E_C / [\frac{\text{kV}}{\text{mm}}]$
GFS	120	18	-4,5
	123	17,1	-4,8
	124	8,3	-4,6
	127	7,2	-1,5
Sol-Schlicker	[YJ00]	6,6	-1,3
	[CZ02]	20	-4
	[MES03]	13	-2
Sol-Gel	[TI02]	25	3
	[RM06]	27,9	7,07
Magnetron-Sputtern	[RM06]	26,5	6,33

TABELLE 6.2: *Remanenz P_R und Koerzitivfeldstärke E_C der Proben 120, 123, 124, 127 und zusätzlichen Referenzen.*

6.3 Piezoelektrische Eigenschaften

Im Rahmen dieser Arbeit werden die elektromechanischen Eigenschaften der PZT-Schichten durch Messungen des piezoelektrischen Koeffizienten d_{33f} und des piezoelektrischen Moduls e_{31f} ermittelt. Diese Messungen wurden in Zusammenarbeit mit der aixACCT GmbH, Aachen an speziellen Teststrukturen durchgeführt, wie sie in Abbildung 6.9 zu sehen sind. Eine ausführliche theoretische Beschreibung der Messverfahren ist der Literatur zu entnehmen [KP07].

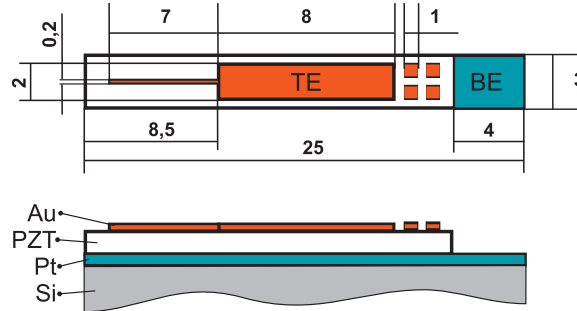


ABBILDUNG 6.9: Design der Teststrukturen zur Messung des piezoelektrischen Koeffizienten d_{33f} und des piezoelektrischen Moduls e_{31f} . BE: Bottomelektrode, TE: Topelektrode.

6.3.1 Der Piezoelektrische Koeffizient d_{33f}

Der effektive longitudinale piezoelektrische Koeffizient d_{33f} kann unter Nutzung des indirekten piezoelektrischen Effekts gemessen werden, indem die Probe mit einer elektrischen Spannung U angeregt und ihre Auslenkung s_3 gemessen wird. Bedingt durch die Teststrukturen aus Abbildung 6.9 und dem Messaufbau können folgende Annahmen getroffen werden:

- Die Probe ist in z-Richtung frei beweglich: $\sigma_z = 0$
- Die PZT-Schicht ist lateral innig verbunden mit einem unendlich steifen Substrat

Legt man diese Annahmen zu Grunde, so lässt sich der piezoelektrische Koeffizient d_{33f} schreiben als [KL94]:

$$d_{33f} = d_{33} - 2d_{31} \frac{S_{11}^E}{S_{13}^E + S_{12}^E} = \frac{s_3}{E_3} \quad (6.3)$$

Bei der Messung ist darauf zu achten, dass lediglich die reine Dickenänderung des Piezomaterials in vertikaler Richtung und nicht eine Überlagerung aus Substratverbiegung und Dickenänderung gemessen wird. Aus diesem Grund wird die Änderung der Dicke s_3 des PZT in Abhängigkeit der angelegten Spannung U mit einem Doppelstrahlaserinterferometer (DBLI) gemessen (vgl. Abb. 6.10). Hierzu ist eine hohe Reflektivität der Substratrückseite erforderlich, so dass für diese Messung ausschließlich doppelseitig polierte Wafer genutzt werden können.

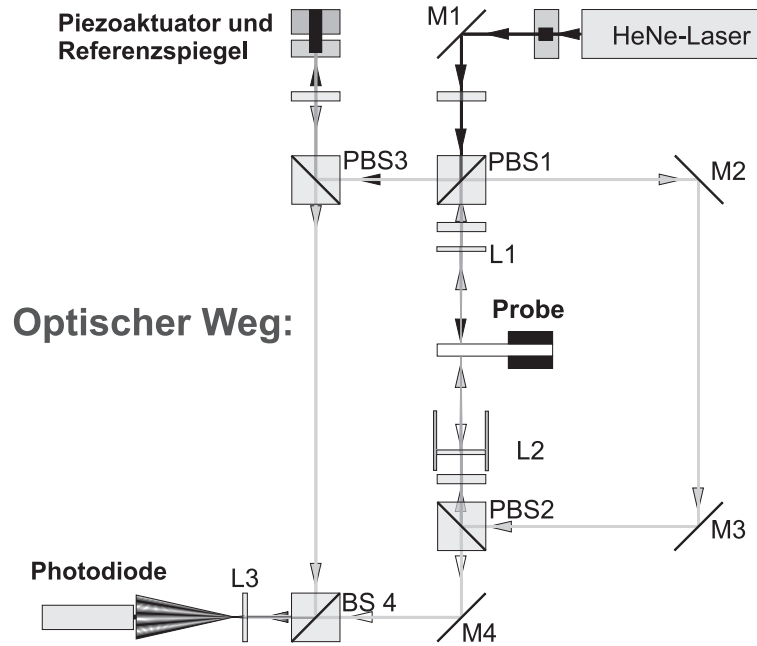


ABBILDUNG 6.10: Messprinzip des DBLI zur Messung des effektiven piezoelektrischen Koeffizienten d_{33f} , bei einer minimalen Auflösung von 0,2 pm [AK96, PG03].

Das verwendete DBLI verfügt über zwei Messmodi, die Klein- und die Großsignalmessung. Mit letzterem Modus werden Größen wie die Auslenkung s_3 und die Polarisation $P = f(E)$, mit ersterem die relative Permittivität ϵ_3 und der piezoelektrische Koeffizient d_{33f} ermittelt. Die Großsignalmessungen wurden mit einer Dreiecksspannung $U_{Dreieck} = 0 \dots 24 \text{ V}$ bei $f = 1 \text{ kHz}$ durchgeführt. Im Falle der Kleinsignalmessung setzt sich das verwendete Messsignal aus einer Gleichspannung $U_{bias} = 0 \dots 24 \text{ V}$ und einer überlagerten Wechselspannung von $U = 0,4 \text{ V}$ mit $f = 8 \text{ kHz}$ zusammen. In Abbildung 6.11 wird die so erhaltene Auslenkung von vier Messungen an der Probe 123 in Abhängigkeit der angelegten Spannung aufgetragen.

Neben der gemessenen Auslenkung sind dort auch die linearen Regressionen derselben gezeigt. Die entsprechenden Korrelationskoeffizienten und Funktionsgleichungen sind Teil der Legende. In einem linearen piezoelektrischen Material wie z.B. Aluminiumnitrid (AlN) entspricht die Ableitung der Auslenkung s_3 nach der Spannung U dem piezoelektrischen Koeffizienten d_{33f} . PZT hingegen weist ein nichtlineares Verhalten auf, was sich auch in den piezoelektrischen Koeffizienten d_{33f} der Probe 123 zeigt. Es lässt sich auf eine Überlagerung des piezoelektrischen und des elektrostriktiven Effekts zurückführen.

In Tabelle 6.3 sind die unipolare Ausdehnung s_3 und der effektive piezoelektrische Koeffizient d_{33fmax} bei einer bias-Spannung von $U_{bias} = 24 \text{ VDC}$, sowie der durchschnittliche effektive piezoelektrische Koeffizient d_{33fav} der Probe 123 zusammengefasst.

Die ermittelten Werte für d_{33f} erscheinen zunächst, verglichen mit denen von kommerziell erhältlichen PZT-Keramiken, um Faktor sechs bis 16 kleiner. Tatsächlich ist diese Diskrepanz deutlich kleiner. Die PZT-Schicht wird, anders als eine frei bewegliche Keramik, in ihrer

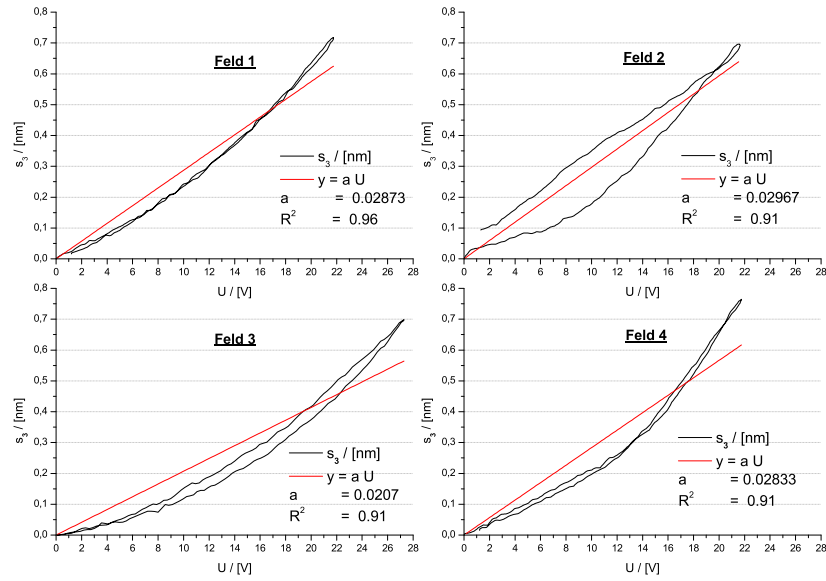


ABBILDUNG 6.11: Unipolare Auslenkung s_3 gemessen mit dem DBLI. Großsignalmessung; Messsignal: Dreiecksspannung mit $U = 0V - 24V$ und $f = 1\text{ kHz}$.

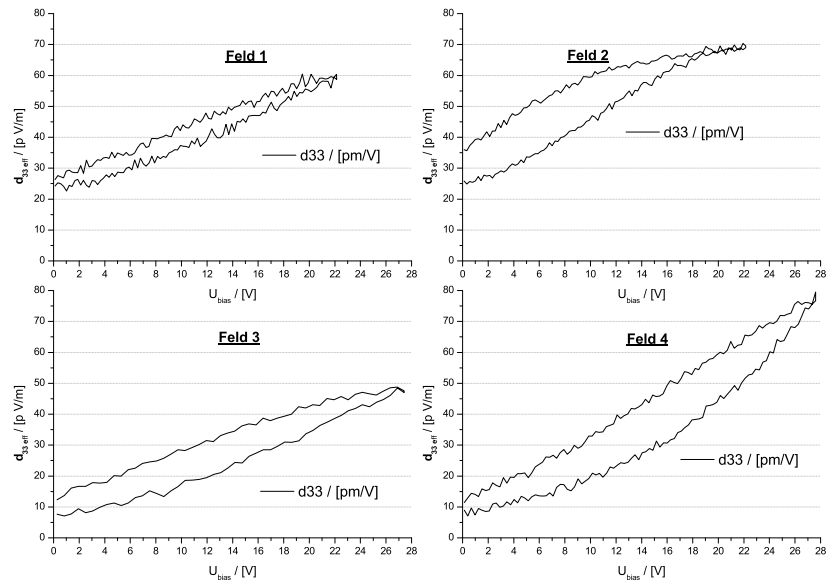


ABBILDUNG 6.12: Piezoelektrischer Koeffizient d_{33f} gemessen mit DBLI. Kleinsignalmessung; Messsignal: $U_{bias} = 0 - 24\text{ VDC}$ überlagert mit $U = 0,4\text{ VAC}$, $f = 1\text{ kHz}$.

Probenfeld	s_3 /[pm]	d_{33fmax} /[$\frac{pm}{V}$]	d_{33fav} /[$\frac{pm}{V}$]
Feld 1	718,3	57,4	41,8
Feld 2	696,1	75,0	53,1
Feld 3	559,5	29,9	22,1
Feld 4	764,7	79,7	37,9

TABELLE 6.3: *Unipolare Ausdehnung s_3 und piezoelektrischer Koeffizient d_{33max} bei einer bias-Spannung von $U_{bias} = 24$ VDC sowie durchschnittlicher piezoelektrischer Koeffizient d_{33av} der Probe 123.*

Bewegung durch drei Gründe behindert:

1. Die piezoaktive Schicht ist mit einem inaktiven Substrat in vertikaler Richtung mechanisch verbunden
2. Üblicherweise ist lediglich ein Teil der piezoaktiven Schicht mit einer Topelektrode bedeckt, so dass nach der Polung ein inaktiver Rand stehen bleibt, der lateral in direktem Kontakt mit der aktiven Schicht steht
3. Die Topelektrode selbst ist ebenfalls mit der piezoaktiven Schicht im innigen Kontakt und behindert die Ausdehnung des PZT. Sie kann aber wegen ihrer geringen Dicke, im Verhältnis zur Piezoschicht, hier vernachlässigt werden.

Die piezoelektrischen Koeffizienten werden durch diese Mechanismen scheinbar verkleinert. Um sie dennoch mit denen einer Keramik vergleichen zu können, kann d_{33} unter Zuhilfenahme von Gleichung (6.3) berechnet werden. Die so bestimmten Werte für d_{33} weichen so lediglich um Faktor zwei bis fünf von den entsprechenden Werten einer frei beweglichen PZT-Keramik ab. Die Ursache hierfür ist aller Voraussicht nach in der chemischen Zusammensetzung der Schichten begründet. Abbildung 6.13 veranschaulicht die Abhängigkeit der piezoelektrischen Komponenten von der Stöchiometrie.

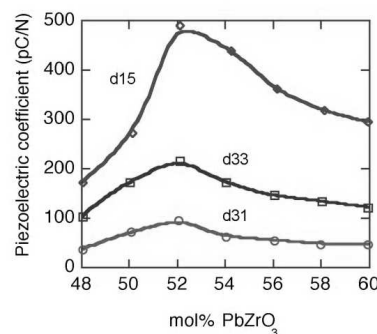


ABBILDUNG 6.13: *Abhängigkeit der piezoelektrischen Koeffizienten der Mischkeramik $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ mit einem PZ-Anteil von 48 mol% bis 60 mol% [JT80].*

6.3.2 Piezoelektrisches Modul e_{31f}

Das piezoelektrische Modul e_{31f} wird unter Nutzung des direkten Effekts bestimmt. Hierzu wird die Probe, die dem Design aus Abbildung 6.9 genügen muss, auf Biegung beansprucht. Gleichzeitig wird die, aufgrund des direkten piezoelektrischen Effekts, generierte Ladungsverschiebung Q erfasst. Um verlässliche Ergebnisse zu erhalten, ist es notwendig eine homogene Spannung σ in die Schicht einzuleiten. Dies wird durch die spezielle Anordnung des so genannten Vier-Punkt-Biegeversuchs gewährleistet, wie er aus der Mechanik gut bekannt ist [AST94]. Abbildung 6.14 zeigt eine schematische Darstellung der Messanordnung. Hauptbestandteil ist der TF-Analyzer von *aixACCT systems GmbH*, der die notwendigen Signale zur elektrischen bzw. mechanischen Anregung generiert und simultan die Reaktionen der Probe aufzeichnet. Die Biege-Probe ist während der Messung zwischen vier Zylindern gelagert. Über die äußeren Lager mit dem Abstand l_2 wird jeweils eine Kraft $\frac{1}{2}\vec{F}$ in die Probe eingeleitet. Gleichzeitig kontaktieren sie die Probe elektrisch. Die Kraft \vec{F} induziert ein konstantes Biegemoment \vec{M} und somit eine homogene Spannungsverteilung σ in der Schicht im Bereich zwischen den inneren Auflagern mit dem Abstand $l_1 = \frac{1}{2}l_2$. Für eine piezoelektrische Schicht auf einem Substrat ist der effektive piezoelektrische Modul e_{31f} definiert zu [PM96]

$$e_{31f} = \frac{d_{31}}{S_{11}^E + S_{12}^E} . \quad (6.4)$$

An ersten PZT-Schichten war leider kein piezoelektrisches Modul e_{31f} messbar. Folgende Proben hingegen, mit denen der im nächsten Kapitel beschriebene Membranaktuator realisiert wurde, wiesen deutliche piezoelektrische Moduln e_{31f} auf (siehe Kapitel 7).

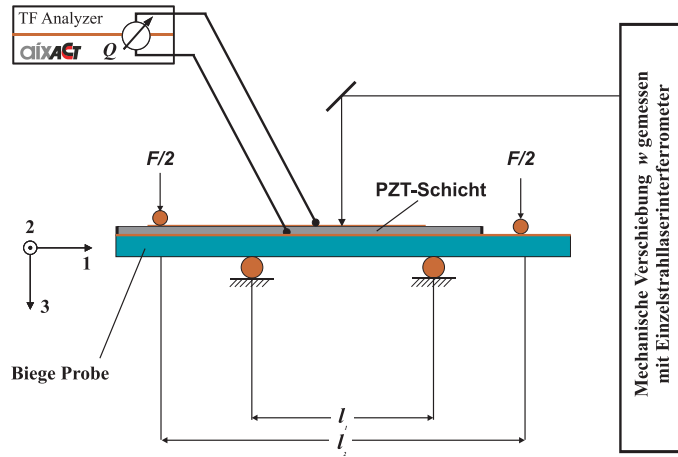


ABBILDUNG 6.14: Der Messaufbau zur Messung von e_{31f} besteht aus einem *aixACCT* TF Analyzer, einem Probenhalter für die Vierpunkt-Biegung und einem Einzelstrahl Laserinterferometer.

7 Mikromechanischer Membranaktuator

Zur Demonstration der Funktionalität der PZT-Schichten, ist der Aufbau eines Aktuators notwendig. Dieser besteht im wesentlichen aus einer passiven Silizium- und einer aktiven PZT-Schicht. In diesem Kapitel wird die Auslenkung der Membran sowohl theoretisch beschrieben, als auch durch Messungen bestimmt. Abschließend werden diese Resultate miteinander verglichen und bewertet.

7.1 Aufbau der Membran

Der Membranaktuator ist mit einer Fläche von $2 \cdot 2 \text{ mm}^2$ vergleichsweise groß dimensioniert, um möglichst große Auslenkungen zu erzeugen, da diese sich einfacher messen lassen. Die quadratische Form erlaubt es, den Herstellungsprozess vergleichsweise einfach zu halten und für den Ätzprozess ein nasschemisches anisotropes Ätzen anzuwenden. Dieser Vorteil wird allerdings mit dem Nachteil einer komplexen, nicht geschlossenen mathematischen Beschreibung des Membranaktuators erkauft.

Der prinzipielle Aufbau des Aktuators wird in Abbildung 7.1 gezeigt. Die Membran besteht aus einer SOI¹-Schicht, dem Piezoelektrikum, den Elektroden und einer Reihe von passivierenden und haftvermittelnden Schichten.

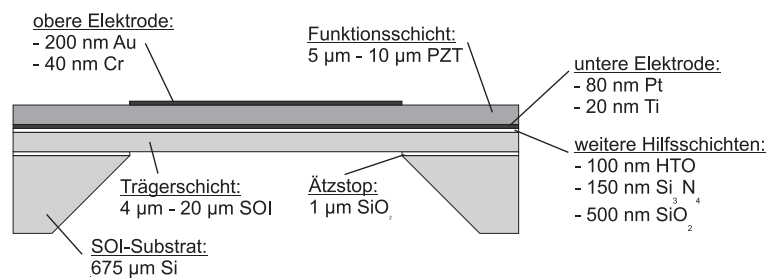


ABBILDUNG 7.1: Schematischer Querschnitt durch die Membran.

¹Silicon on Insulator.

7.2 Herstellung

Die Abscheidung von PZT-Schichten erfolgt auf 150 mm (100)-Siliziumwafern. Auf den Substraten werden zunächst eine Diffusionsbarriere und anschließend eine Grundlektrode aufgebracht. Die Diffusionsbarriere aus Siliziumnitrid (Si_3N_4) hat die Aufgabe ein Eindringen von Blei in das Silizium zu verhindern und so die Bildung von Bleisilizid zu vermeiden [Set02]. Da Siliziumnitrid, welches durch einen LPCVD-Prozess hergestellt wird, Zugspannungen im GPa-Bereich generiert, wird zuvor auf dem Substrat ein 500 nm dickes thermisches Oxid (SiO_2) hergestellt. Thermisches Oxid erzeugt Druckspannungen, so dass sich die beiden Spannungen nahezu kompensieren. Die aus Platin bestehende Grundlektrode fungiert als Keimschicht, da zwischen PZT und (111) Platin nur eine geringe Gitterabweichung vorliegt. Durch den Edelmetallcharakter des Platins lassen sich zudem unerwünschte chemische Reaktionen weitgehend vermeiden. Zur Gewährleistung einer guten Haftung auf dem Substrat muss vor dem Aufbringen des Platins ein metallischer Haftvermittler aufgebracht werden. Muralt et al. empfehlen an dieser Stelle Titan [TM98]. Titan benötigt jedoch seinerseits einen Vermittler (SiO_2), um auf Nitrid besser zu haften. Es folgen also eine 100 nm dicke Siliziumdioxidschicht (HTO²) und eine 20 nm dicke Titanschicht³. Erst jetzt wird die 80 nm dicke Platin-Grundlektrode hergestellt, ebenfalls durch ein Dampfverfahren. Da während des Dampfens das Substrat nicht geheizt wird, sind die Platinschichten zunächst nanokristallin. Um die Kristallite wachsen zu lassen und gleichzeitig eine (111)-Phasentextur zu erzeugen, werden die Wafer in einem Vakuumofen bei 550 °C für 30 min. getempert (vgl. Abschnitt 5.2.2).

Die so vorprozessierten Substrate werden nun mit PZT-Schichten verschiedener Dicke beschichtet. Um elektrische und elektromechanische Messungen an den Schichten durchführen zu können, ist allerdings eine Kondensatorstruktur mit PZT als Dielektrikum von Nöten. Hierzu muss sowohl die Platingrundlektrode elektrisch kontaktierbar sein, als auch eine strukturierte Deckelektrode vorhanden sein. Zu diesem Zweck erfolgt eine nasschemische Ätzung des PZT in einer Lösung bestehend aus HF-HCl [Bab04]. Typische Ätzeiten betragen bei 5 μm dicken PZT-Schichten drei bis vier Minuten, was eine Ätzrate von $1,25 \dots 1,6 \frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$ ergibt. Aufgrund des HF-Gehalts der Ätzlösung und der vergleichsweise langen Prozesszeit konnte ein Photoresist zur Strukturierung nicht eingesetzt werden. Stattdessen wird eine Hartmaske aus PECVD-Nitrid zur Maskierung verwendet und die Au-Deckelektrode mittels Galvanik lokal aufgebracht. Dafür muss zunächst eine Startschicht bestehend aus 40 nm Cr und 200 nm Au ganzflächig aufgesputtert werden. Die 1,8 μm dicke Au-Galvanik wächst in den offenen Bereichen einer 2 μm hohen strukturierten Lackmaske lokal auf. Im Anschluss wird die Platin-Base wieder nasschemisch entfernt. Während an dieser Stelle der Herstellungsprozess für die Teststrukturen, wie sie in Abbildung 6.9 gezeigt sind, mit dem Vereinzeln der Chips endet, erfolgt im Falle des Membranaktuators noch die Bearbeitung der Waferrückseite. Daher wird zunächst die Passivierung der Rückseite mit einer Lackmaske und anschließendem Trockenätzen geöffnet. Nach der Lackentfernung fungiert die strukturierte Si_3N_4 -Schicht als Hardmaske und der Wafer wird in einem zweistufigen Ätzprozess mit KOH und TMAH rückseitig geätzt. Das SiO_2 des SOI-Wafers stoppt die Ätzung, und wird im Anschluss durch Gasphasenätzen

²LPCVD.

³Elektronenstrahldampfen.

mittels HF-Dampf beseitigt.

Sämtliche Prozessschritte werden am Fraunhofer ISIT durchgeführt, mit Ausnahme der Herstellung der PZT-Funktionsschichten, die z.Z. am Fraunhofer IST erfolgt. Tabelle 7.1 zeigt den Prozessablauf in chronologischer Reihenfolge. Die Prozessierung der Membran erfolgt auf doppelseitig polierten 150 mm SOI-Wafern, und benötigt vier Lithographieebenen.

In Abbildung 7.2 ist ein REM-Bild einer Membranbruchkante gezeigt. Zwischen der ca. $4\text{ }\mu\text{m}$ PZT-Schicht und der $20\text{ }\mu\text{m}$ dicken SOI-Schicht ist der ca. 750 nm dicke Stapel der Zwischenschichten erkennbar. Die helle Schicht unmittelbar unter dem PZT bildet das ca. 100 nm dicke Metall, bestehend aus 20 nm Titan und 80 nm Platin.

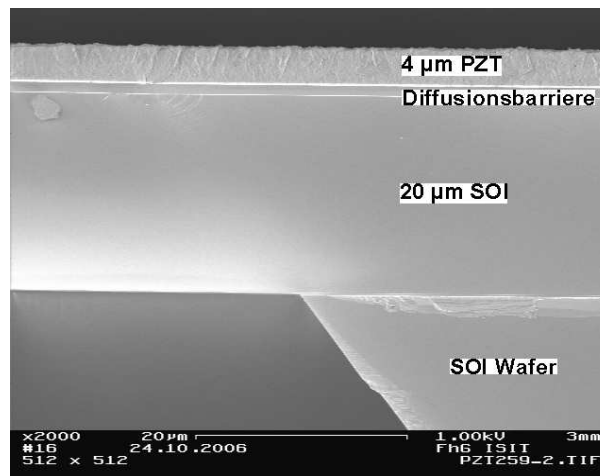


ABBILDUNG 7.2: REM-Bild einer Membran bestehend aus $20\text{ }\mu\text{m}$ SOI und ca. $4\text{ }\mu\text{m}$ PZT. Die Membrane haben eine quadratische Form mit den Kantenlängen $l = 2\text{ mm}$.

7.3 Theoretische Betrachtung

Für die mathematische Ableitung einer analytischen Beschreibung der Membranauslenkung wird ein vereinfachtes Modell zugrunde gelegt. Dieses Modell führt zu einer partiellen inhomogenen Differentialgleichung (DGL) vierter Ordnung. Anschließend wird diese DGL, unter Berücksichtigung der vorliegenden Randbedingungen, ausgewertet und die statische Auslenkung des Membranmittelpunktes in Abhängigkeit der elektrischen Spannung U berechnet.

7.3.1 Modell

Für die Berechnung wird ein vereinfachtes Modell der Membran herangezogen, in dem lediglich zwei Schichten - die $4\text{ }\mu\text{m}$ dicke PZT-Schicht und die $20\text{ }\mu\text{m}$ starke Si-Schicht, berücksichtigt werden. Beide Schichten verhalten sich rein elastisch und weisen über die Membranfläche eine konstante Schichtdicke auf. Die mechanischen Eigenschaften der jeweiligen Schicht sind durch die entsprechende Elastizitätskonstante C_i und Querkontraktionszahl ν_i beschrieben. Ferner hat die Membran eine quadratische Form mit den Kantenlängen $l = 2\text{ mm}$. Die grau

Funktion	Prozessschritt/-typ	Material	Dicke/Tiefe	Waferseite
150 mm Wafer doppelseitig poliert		<i>SOI</i> (100) <i>SiO₂</i> <i>Si</i> (100)	$t = 5 - 20 \mu\text{m}$ $t = 1 \mu\text{m}$ $t = 675 \mu\text{m}$	
Wafer markieren	Laserablation			Vorderseite
Justagemarken setzen	1. Lithographie Trockenätzen Lack entfernen	pos. Lack <i>Si</i>	$t = 1, 2 \mu\text{m}$ $t = 2 - 4 \mu\text{m}$	beidseitig beidseitig beidseitig
Reinigung	RCA			beidseitig
Diffusionsbarriere	thermische Oxidation LPCVD LPCVD	<i>SiO₂</i> <i>Si₃N₄</i> <i>HTO</i>	$d = 500 \text{ nm}$ $d = 150 \text{ nm}$ $d = 100 \text{ nm}$	beidseitig beidseitig beidseitig
Reinigung	RCA HF-Dip			beidseitig beidseitig
Grundelektrode	e-Strahl verdampfen e-Strahl verdampfen e-Strahl verdampfen Tempern (Vakuum)	<i>Ti</i> <i>Pt</i> <i>Ti</i> <i>Pt</i> (111)	$t = 20 \text{ nm}$ $t = 80 \text{ nm}$ $t = 10 \text{ nm}$	Vorderseite Vorderseite Vorderseite beidseitig
Funktionsschicht	Gasfluss-Sputtern	<i>PZT</i>	$t = 4 - 20 \mu\text{m}$	Vorderseite
Hartmaske	PECVD 2. Lithographie Trockenätzen Lack entfernen	<i>Si₃N₄</i> pos. Lack <i>SiN_x</i>	$d = 500 \text{ nm}$ $t = 1, 2 \mu\text{m}$ $t = 500 \text{ nm}$	Vorderseite Vorderseite Vorderseite Vorderseite
Topelektrode	Magnetron Sputtern Magnetron Sputtern 3. Lithographie Galvanik Lack entfernen nasschemisch ätzen nasschemisch ätzen	<i>Cr</i> <i>Au</i> pos. Lack <i>Au</i> <i>Au</i> <i>Cr</i>	$t = 40 \text{ nm}$ $t = 200 \text{ nm}$ $t = 2 \mu\text{m}$ $t = 1, 8 \mu\text{m}$ $t = 200 \text{ nm}$ $t = 40 \text{ nm}$	Vorderseite Vorderseite Vorderseite Vorderseite Vorderseite Vorderseite
PZT ätzen	nasschemisch ätzen	<i>PZT</i>	$t = 4 - 20 \mu\text{m}$	Vorderseite
Rückseite öffnen	4. Lithographie Trockenätzen Trockenätzen Trockenätzen Lack entfernen	pos. Lack <i>SiO₂</i> <i>Si₃N₄</i> <i>SiO₂</i>	$t = 1, 2 \mu\text{m}$ $t = 500 \text{ nm}$ $t = 150 \text{ nm}$ $t = 100 \text{ nm}$	Rückseite Rückseite Rückseite Rückseite Rückseite
Membran ätzen	anisotr. ätzen (KOH) anisotr. ätzen (TMAH) Gasphasenätzen (HF)	<i>Si</i> <i>Si</i> <i>SiO₂</i>	$t = 645 \mu\text{m}$ $t = 30 \mu\text{m}$ $t = 1 \mu\text{m}$	Rückseite Rückseite Rückseite
Chips vereinzeln	Sägen			

TABELLE 7.1: Tabellarische Beschreibung des Prozessflows zur Herstellung der Teststruktur und Membran.

hinterlegte Schicht (PZT) hat zusätzlich piezoelektrische Eigenschaften.

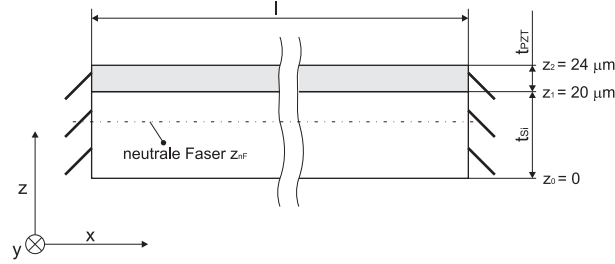


ABBILDUNG 7.3: Modell zur Berechnung der statischen Membranauslenkung. Die Dicke der PZT-Schicht beträgt dabei $t_{PZT} = 4 \mu\text{m}$ und die des Siliziums $t_{Si} = 20 \mu\text{m}$. Die Membran hat eine quadratische Form mit den Kantenlängen $l = 2 \text{ mm}$.

Die Aufstellung der DGL basiert auf dem Plattenproblem [Gou98]. Grundlage hierfür ist die Plattentheorie nach Kirchhoff. Dieser klassische Ansatz ist hier um den Einfluss der piezoelektrischen Schicht erweitert. Die Kirchhoff'sche Plattentheorie ist nur für kleine Auslenkungen⁴ gültig. Außerdem sei angenommen, dass das Material der Platte elastisch, homogen und isotrop und die Platte im Ruhezustand eben ist. Zusätzlich darf die kleinste laterale Dimension maximal um den Faktor zehn größer sein, als die Plattendicke. Die mechanischen Spannungen in der neutralen Faser sind vernachlässigbar.

7.3.2 Lage der neutralen Faser

Die Kenntnis der Lage der neutralen Faser z_{nF} ist notwendig für die anschließende Auswertung der Platten-DGL. Unter der Annahme, dass die Platte auf beliebige Weise ausgelenkt wird und als Rückstellkräfte nur die inneren mechanischen Spannungen existieren, kann z_{nF} berechnet werden. Die neutrale Faser erfährt nur bei kleinen Auslenkungen der Platte keine Dehnung. Die Summe der Normalkräfte F'_x entlang einer Linie senkrecht zur Plattenoberfläche an jeder beliebigen Stelle der Membran ist null [JS91]:

$$F'_x = \int_{z_0}^{z_n} \sigma_x(z) dz = 0 \quad (7.1)$$

Für die mechanische Spannung $\sigma_x(z)$ gilt zudem:

$$\sigma_x(z) = \frac{C(z)}{1 - \nu(z)^2} (\varepsilon_x(z) + \nu(z)\varepsilon_y(z)) \quad (7.2)$$

Die Dehnung ändert sich linear über die Dicke. In der Ebene $z = z_{nF}$ verschwindet die Dehnung. Allgemein ist die Dehnung durch

$$\varepsilon_x(z) = K_x (z - z_{nF}) \quad (7.3)$$

beschrieben, wobei K_x eine beliebige Konstante ist. Werden (7.2) und (7.3) in (7.1) eingesetzt, ergibt sich eine Gleichung, die als Unbekannte die Konstante K_x und die Lage der neutralen

⁴Die Auslenkung der Platte ist kleiner als $\frac{1}{5}$ der Plattendicke.

Faser z_{nF} enthält. Zur Lösung wird für σ_y die entsprechende Gleichung aufgestellt. Durch Integration und durch Einsetzen erhält man als Bedingung für die neutrale Faser:

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{1 - \nu_i^2} \left((z_i - z_{nF})^2 - (z_{i-1} - z_{nF})^2 \right) \quad (7.4)$$

Um nun die Lage der neutralen Faser z_{nF} zu erhalten, müssen lediglich in (7.4) die entsprechenden Werte eingesetzt und nach z_{nF} aufgelöst werden. Die Material- bzw. Schichtparameter ergeben sich im vorliegenden Fall wie folgt:

Größe	t_{Si}	t_{PZT}	C_{Si}	C_{PZT}	ν_{Si}	ν_{PZT}	e_{31}
Wert	20	4	166	83	0,25	0,3	11
Einheit	μm	μm	GPa	GPa	1	1	$\frac{C}{m^2}$

TABELLE 7.2: Material- und Schichtparameter der Membran.

Da die Schichtdicke des Siliziums um Faktor fünf größer ist, als die des PZT und zudem Silizium ein höheres Elastizitätsmodul als PZT besitzt, muss die neutrale Faser im Silizium liegen. Die analytische Lösung nach (7.4) ergibt einen Wert von $z_{nF} = 11,12 \mu m$.

7.3.3 Herleitung der Differentialgleichungen

Zur Herleitung der klassischen Platten-Differentialgleichung [Sza85] wird von einer rein elastischen Platte ausgegangen, die durch eine beliebige Kraft, z.B. Druckbelastung, ausgelenkt wird. Die Platte und ihre Auslenkung müssen dabei obigen Einschränkungen genügen. Aus der in Abbildung 7.3 gezeigten Platte wird ein infinitesimaler Quader frei geschnitten (Abb. 7.4). An den Schnittflächen greifen die inneren Kräfte bzw. Momente an, wobei M_x und M_y Biegemomenten entsprechen, p eine flächenbezogene externe Last darstellt, Q_x und Q_y für Scherkräfte und M_{xy} und M_{yx} für Schermomente stehen.

Für diesen Quader lassen sich nach der Kirchhoff'schen Plattentheorie drei Gleichgewichtsbedingungen formulieren (vgl. [Sza85]):

- Summe aller Momente in x-Richtung = 0
- Summe aller Momente in y-Richtung = 0
- Summe aller Kräfte in z-Richtung = 0

Stellt man diese Gleichgewichtsbedingungen mit den in Abbildung 7.4 eingezeichneten Größen auf und löst nach M_x , M_{xy} , M_y und p auf, so wird man die folgende Differentialgleichung erhalten:

$$\frac{\partial^2 M_x}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 M_{xy}}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 M_y}{\partial y^2} = -p \quad (7.5)$$

Das innere Biegemoment M_x ergibt sich aus der Integration der mechanischen Spannungen über die Plattendicke [Gou98, ED91]. Analoges gilt für M_y .

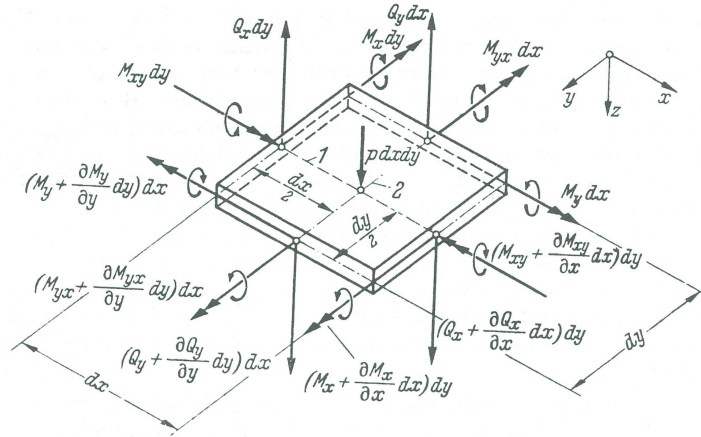


ABBILDUNG 7.4: Freigeschnittenes Stück einer Platte, mit den an ihren Schnittflächen wirkenden Kräften und Momenten [Sza85].

$$M_x = \int_{z_0}^{z_n} \sigma_x (z - z_{nF}) dz + \int_{z_{p-1}}^{z_p} \sigma_p (z - z_{nF}) dz \quad (7.6)$$

Während das erste Integral den Anteil der durch die Verbiegung entstandenen mechanischen Spannungen σ_x beschreibt, werden mit dem zweiten Integral die durch die elektrische Ansteuerung des Piezoelektrikums entstandenen mechanischen Spannungen σ_p erfasst. Über die Querkontraktionszahl ν und den Elastizitätsmodul C hat auch die Dehnung ε orthogonal zur betrachteten Spannungsrichtung Einfluss. Für die mechanische Spannung in x-Richtung gilt z.B.:

$$\sigma_x = \frac{C}{1 - \nu^2} \cdot (\varepsilon_x + \nu \varepsilon_y) \quad (7.7)$$

Die Dehnung ε selbst ist zum einen proportional zum Abstand zur neutralen Faser und zum anderen proportional zur Plattenbiegung. Mit der ortsabhängigen Plattenauslenkung $w(x, y)$ gilt für die Dehnung in x-Richtung:

$$\varepsilon_x = -(z - z_{nF}) \cdot \frac{\partial^2 w(x, y)}{\partial x^2} \quad (7.8)$$

Durch die elektrische Ansteuerung der piezoelektrischen Schicht entstehen zusätzlich laterale mechanische Spannungen. Diese sind abhängig von den piezoelektrischen Koeffizienten d_{31} und d_{32} , dem elektrischen Feld E_z und dem Elastizitätsmodul des PZT C_{PZT} . Da im Falle des PZT d_{31} den gleichen Wert wie d_{32} annimmt, ist die zusätzliche mechanische Spannung für die x- und y-Richtung identisch:

$$\sigma_p = -d_{31} E_z C_{PZT} = -d_{31} \frac{U}{z_p - z_{p-1}} C_{PZT} \quad (7.9)$$

Werden (7.6), (7.7), (7.8) und (7.9) in (7.5) eingesetzt, ergibt sich für das innere Biegemoment M_x :

$$\begin{aligned}
M_x = & - \int_{z_0}^{z_n} \frac{C}{1-\nu^2} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} (z - z_{nF})^2 dz - \int_{z_0}^{z_n} \frac{C}{1-\nu^2} \nu \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} (z - z_{nF})^2 dz \\
& - \int_{z_{p-1}}^{z_p} d_{31} \frac{U}{z_p - z_{p-1}} C_{PZT} (z - z_{nF}) dz
\end{aligned} \tag{7.10}$$

Im allgemeinen Fall besteht der Membranaktuator nicht nur aus zwei, sondern aus $n \in \mathbb{N}$ Schichten. Wegen dieses Mehrschichtaufbaus ändert sich der Elastizitätsmodul C und die Querrkontraktionszahl ν von Schicht zu Schicht, ist also von z abhängig, und für M folgt:

$$\begin{aligned}
-M_x - M_{px} = & \int_{z_0}^{z_1} \frac{C_1}{1-\nu_1^2} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} (z - z_{nF})^2 dz + \int_{z_0}^{z_1} \frac{C_1}{1-\nu_1^2} \nu_1 \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} (z - z_{nF})^2 dz \\
& + \dots + \dots \\
& \int_{z_{n-1}}^{z_n} \frac{C_n}{1-\nu_n^2} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} (z - z_{nF})^2 dz + \int_{z_{n-1}}^{z_n} \frac{C_n}{1-\nu_n^2} \nu_n \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} (z - z_{nF})^2 dz
\end{aligned} \tag{7.11}$$

mit

$$M_{px} = - \int_{z_{p-1}}^{z_p} d_{31} \frac{U}{z_p - z_{p-1}} C_{PZT} (z - z_{nF}) dz \tag{7.12}$$

Unter der Zuhilfenahme der Summenschreibweise erhält man:

$$\begin{aligned}
-M_x - M_{px} = & \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \sum_{i=1}^n \left(\int_{z_{i-1}}^{z_i} \frac{C_i}{1-\nu_i^2} (z - z_{nF})^2 dz \right) \\
& + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \sum_{i=1}^n \left(\int_{z_{i-1}}^{z_i} \frac{C_i}{1-\nu_i^2} \nu_i (z - z_{nF})^2 dz \right)
\end{aligned} \tag{7.13}$$

Die anschließende Integration führt zu:

$$-M_x - M_{px} = \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \sum_{i=1}^n D_i^* + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \sum_{i=1}^n \nu_i D_i^* \tag{7.14}$$

D_i^* entspricht dabei der Biegesteifigkeit der i -ten Schicht eines Mehrschichtsystems und lautet:

$$D_i^* = \frac{1}{3} \cdot \frac{C_i}{1-\nu_i^2} \left((z_i - z_{nF})^3 - (z_{i-1} - z_{nF})^3 \right) \tag{7.15}$$

Das Biegemoment in y -Richtung berechnet sich analog:

$$-M_y - M_{py} = \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \sum_{i=1}^n D_i^* + \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \sum_{i=1}^n \nu_i D_i^* \tag{7.16}$$

Das Schermoment M_{xy} berechnet sich aus der Integration über die Schubspannung τ_{xy} :

$$M_{xy} = \int_{z_0}^{z_n} \tau_{xy} (z - z_{nF}) dz \tag{7.17}$$

Die Scherspannung ist proportional zum Schubmodul G und zur Schubverzerrung γ_{xy} :

$$\tau_{xy} = G\gamma_{xy} = \frac{C}{2(1+\nu)}\gamma_{xy} \quad (7.18)$$

Für die Scherung folgt:

$$\gamma_{xy} = -2(z - z_{nF}) \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \quad (7.19)$$

Werden nun die Terme (7.18) und (7.19) in (7.17) unter Berücksichtigung des Mehrschichtaufbaus eingesetzt, ergibt sich:

$$M_{xy} = \sum_{i=1}^n \left(\int_{z_{i-1}}^{z_i} \frac{-2 \cdot C_i}{2(1+\nu)} \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} (z - z_{nF})^2 dz \right) \quad (7.20)$$

Nach der Integration erhält man unter Verwendung von D_i^* :

$$-M_{xy} = \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \sum_{i=1}^n (1 - \nu_i) D_i^* \quad (7.21)$$

und nach einsetzen der Momente M_x , M_y und M_{xy} in Gleichung (7.5) ergibt sich:

$$\begin{aligned} -p &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(-\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \sum_{i=1}^n D_i^* - \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \sum_{i=1}^n \nu_i D_i^* - M_{px} \right) \\ &+ \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left(-\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \sum_{i=1}^n D_i^* - \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \sum_{i=1}^n \nu_i D_i^* - M_{py} \right) \\ &+ 2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left(-\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \sum_{i=1}^n (1 - \nu_i) D_i^* \right) \end{aligned} \quad (7.22)$$

mit:

$$M_{px} = M_{py} = M_p \quad (7.23)$$

Werden abschließend die Terme in (7.22) zusammengefasst und für die externe Last $p = 0$ angenommen, wird eine partielle, homogene, lineare Differentialgleichung vierter Ordnung erhalten, die die quasistatische Auslenkung des vorliegenden Problems beschreibt:

$$\sum_{i=1}^n D_i^* \nabla^2 \nabla^2 w + \nabla^2 M_p = 0 \quad (7.24)$$

Hier entspricht der Ausdruck $\sum_{i=1}^n D_i^*$ einer Mehrschichtbiegesteifigkeit D^* , die nur durch die Annahme der Ortsunabhängigkeit in x- und y-Richtung vor die Laplace-Operatoren gezogen werden darf.

7.3.4 Auswertung der Differentialgleichung

Für die zentrale Auslenkung einer quadratisch allseitig eingespannten Membran gilt [WY02]:

$$w_{max} = 0,0138 \cdot \frac{p \cdot l^4}{C \cdot t^3} \quad (7.25)$$

Nach Einsetzen der entsprechenden Werte, die vorliegendes Problem beschreiben erhält man:

$$w_{max} = 3,68 \cdot 10^{-3} \frac{e_{31} \cdot U \cdot r \cdot l^2}{D^*} \quad (7.26)$$

Hier ist U die elektrische Spannung, D^* die Biegesteifigkeit des Mehrschichtsystems und r der Abstand zwischen der Mitte der PZT-Schicht und der neutralen Faser: $r = \frac{z_1 + z_2}{2} - z_{nF} = 10,88 \mu\text{m}$. Werden nun die Werte für r , l und D^* eingesetzt und wird ferner ein piezoelektrisches Modul von $e_{31f} = -11 \frac{\text{C}}{\text{m}^2}$ angenommen, so ergibt sich für die maximale statische Ausdehnung der Membran eine lineare Funktion der Spannung U .

7.4 Vergleich von Messung und Rechnung

Die Auslenkung der angesteuerten Membranen wurden mit einem Weißlicht-Interferometer Micromap der Firma *atos* vermessen. Die statische Membranbewegung in z-Richtung lässt sich so als Funktion der elektrischen Spannung U ermitteln: $z = f(U)$. Diese Messungen sind in Abbildung 7.5 zusammen mit den theoretisch zu erwartenden Werten aus Gleichung (7.26) dargestellt. Zuvor wurden die PZT-Schichten bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ mit $E = 12,5 \frac{\text{kV}}{\text{mm}}$ für 30 min. polarisiert.

Die theoretisch zu erwartende Verbiegung der Membran ist eine Ursprungsgerade. Die gemessenen Verläufe weichen jedoch an der Stelle $U = 0 \text{ V}$ deutlich von null ab. Eine naheliegende Erklärung für diese Vorverbiegung ist das Vorliegen einer resultierenden Zugspannung in der PZT-Schicht, welche sich aus verschiedenen Komponenten zusammensetzt:

- Thermischer Stress, bedingt durch zwei verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten α und das Abkühlen der Prozesstemperatur auf Zimmertemperatur.
- Stress welcher beim Durchlaufen der Curietemperatur und der damit verbundenen Phasenumwandlung auftritt.
- Der reaktive Sputterprozess selbst trägt zum intrinsischen Stress bei.
- Eine anschließende Polung des PZT führt zur Ausrichtung der ferroelektrischen Domänen am externen Feld und verzerrten das Kristallgefüge. Durch Heizen des Materials während des Polens lässt sich dieser Anteil minimieren.

Abgesehen von diesem Offset an der Stelle $U = 0$, stimmen theoretischer und tatsächlicher Verlauf in allen acht Fällen annähernd überein. Die weiteren Abweichungen lassen sich mit Differenzen in Materialparametern wie z.B. dem Elastizitätsmodul C_{PZT} und dem piezoelektrischen Modul e_{31f} erklären. Zudem basiert das abgeleitete Modell auf einer Reihe von

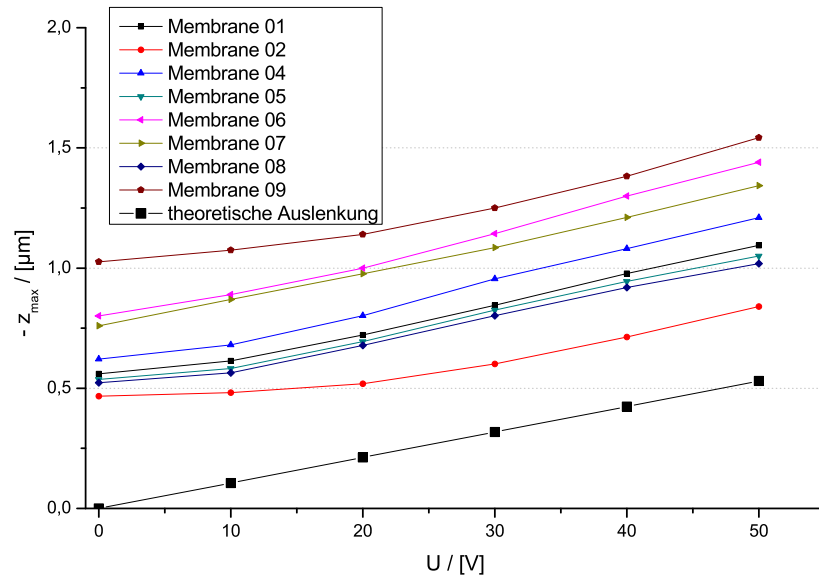


ABBILDUNG 7.5: Gemessene Verbiegung an acht verschiedenen Membranen. Zum Vergleich ist ebenfalls der theoretisch zu erwartende Verlauf dargestellt.

Vereinfachungen. Bei genauer Betrachtung lässt sich in den tatsächlichen Verläufen auch eine Nichtlinearität beobachten, die aller Voraussicht nach durch den piezostriktiven Effekt zu erklären ist, welcher nicht in die Rechnung einfließt.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein vollständiger Prozessablauf für die Herstellung von piezoelektrischen Mikrosystemen erarbeitet und dessen Eignung anhand eines Demonstrators gezeigt. Es war von vornherein bekannt, dass die eigentliche wissenschaftliche Herausforderung innerhalb dieser Prozesskette der Herstellungsprozess der vergleichsweise dicken PZT-Schichten ist. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es deshalb, eine Technologie zur Herstellung von PZT-Schichten auf Waferebene zu entwickeln, um deren Integration in die Siliziumtechnologie zu verwirklichen. Im Folgenden wird hierzu zusammenfassend der erreichte Stand beschrieben und abschließend ein kurzer Ausblick gegeben.

8.1 Zusammenfassung

In einer umfassenden Literaturstudie, in der insgesamt elf bekannte Methoden bewertet wurden, zeigte sich, dass keines der gängigen Herstellungsverfahren die Anforderungen an das Material bzw. den Prozess selbst vollends befriedigen. Daraufhin wurden weitere neuartige Verfahren evaluiert und schließlich Kontakt zur Hohlkathodengruppe von Dr. Thomas Jung am Fraunhofer IST aufgenommen, die sich seit geraumer Zeit intensiv mit dem Gasfluss-Sputterverfahren (GFS) beschäftigen. Das GFS zeichnet sich gerade bei der Herstellung von Oxidschichten durch eine vergleichsweise hohe Depositionsrates aus und ist gleichzeitig zur Siliziumtechnologie kompatibel. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig das GFS zur Synthese von PZT-Schichten eingesetzt. Die praktischen Arbeiten hierzu begannen im September 2004. Zunächst wurde die Anlage HK7 komplett umgerüstet und in Betrieb genommen. Dies beinhaltete die Entwicklung und Installation eines linear bewegten, bias-fähigen und bis zu 700 °C einsatzfähigen Substrathalters für 150 mm große Siliziumwafer. Nach der Inbetriebnahme folgte eine erste Arbeitspunkteinstellung, in der die Parameter Gasfluss und Quellenleistung ermittelt wurden. Dann schloss sich der eigentliche Hauptteil der Arbeit an, die Entwicklung eines geeigneten Sputterprozesses.

In der Schicht- und Prozessentwicklung hat sich die eingangs vermutete hohe Depositionsrates des GFS-Verfahrens bestätigt. Verglichen mit gängigen Magnetron-Sputterprozessen ist sie bereits ohne jegliche Optimierung um Faktor 20 bis 25 höher. Die chemische Zusammensetzung und die Kristallstruktur der PZT-Schichten erwiesen sich als die wichtigsten Kriterien, um die Qualität der Schichten zu beurteilen. Bei ersten Proben zeigte sich eine kontinuierliche Abnahme des Bleianteils von Schicht zu Schicht, obwohl die Prozessparameter der Proben unverändert blieben. Diese Unzulänglichkeit ist auf den Umstand zurückzuführen,

dass verbunden mit jedem Probenwechsel, die komplette Anlage belüftet werden muss und die Targets oxidieren. Durch Einführung prozesstechnischer Maßnahmen, die im wesentlichen auf die Verminderung der Target-Oxidation beim Belüften der Anlage abzielen, konnte die Reproduzierbarkeit der Stöchiometrie erheblich gesteigert werden. Die Kristallstruktur des PZT hängt u.a. von der Struktur der verwendeten Grundlektrode ab, so dass neben den PZT-Schichten auch die Platin-Schichten mit der Beugung von Röntgenstrahlen untersucht wurden. Diese Untersuchungen zeigten, dass gedampfte und im Anschluss bei 500 °C getemperte Platin-Schichten eine ausgeprägte (111)-Textur zeigen und sich als Keimschicht für PZT gut eignen. Der Vergleich zu gesputterten Platin-Schichten blieb aus, da kein Target verfügbar war. Die Kristallitgröße der PZT-Schichten hängt sowohl von der angelegten bias-Spannung als auch von der Substrattemperatur ab. Eine Optimierung dieser Parameter ergab für die bias-Spannung $U_{bias} \approx 120 \text{ V}$ und für die Substrattemperatur $600^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 700^\circ\text{C}$.

Die PZT-Schichten haben erste gute elektrische Eigenschaften gezeigt. Sowohl die relative Permittivität ε_3 , als auch die ferroelektrische Hysteresekurve $P = f(E)$ sind vergleichbar zu den entsprechenden Werten von PZT-Schichten, hergestellt mit anderen Verfahren. Die Messung des piezoelektrischen Koeffizienten d_{33f} ergab einen Maximalwert von $80 \frac{\text{pm}}{\text{V}}$.

Der im Rahmen dieser Arbeit angestrebte Demonstrator, eine piezoelektrisch getriebene Membrane, wurde berechnet, hergestellt und vermessen. Die Prozesskette und im Speziellen der GFS-Prozess haben sich als hinreichend erwiesen, um die Membranen herzustellen. Im Anschluss daran wurden die Membranen mit einer Gleichspannung statisch angeregt und ihre Verbiegung vermessen. Obwohl die mathematische Beschreibung eine Reihe von Annahmen und Vereinfachungen enthält, stimmen die tatsächlichen Werte mit den zu erwartenden sehr gut überein. Innerhalb der Rechnung wurde z.B. ein piezoelektrisches Modul $e_{31f} = 11 \frac{\text{C}}{\text{m}^2}$ angenommen. Die verbleibenden Abweichungen zwischen Theorie und Praxis lassen sich u.a. auf den Schichtstress zurückführen. Erste Messungen ergaben moderate Zugspannungen von etwa 40 MPa. Die mechanische Vorverbiegung der Membrane lässt sich durch verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten von PZT und Silizium erklären.

Die so gewonnenen Erkenntnisse zeigen die Vorteile des GFS bei der Herstellung von vergleichsweise dicken PZT-Schichten. Sie demonstrieren die Machbarkeit, die Leistungsfähigkeit und auch die sinnvollen Grenzen von piezoelektrisch getriebenen Aktuatoren und eröffnen damit ein neues Marktsegment mit vielversprechenden Entwicklungsmöglichkeiten. Darüber hinaus präsentiert sich das GFS-Verfahren als vielseitig einsetzbare Technologie, deren Einsatz in die MST in vielen Bereichen als lohnenswert erscheint. Zumal durch die Kompatibilität mit Reinraumtechnologien die Voraussetzungen geschaffen sind, um das GFS-Verfahren in der MST einzusetzen.

8.2 Ausblick

Für die Abscheidung von PZT-Schichten ist und bleibt die chemische Zusammensetzung nach wie vor kritisch, wenn auch die Reproduzierbarkeit der Stöchiometrie bereits mit einfachen prozesstechnischen Mitteln deutlich verbessert werden konnte. Eine Stabilisierung des Prozesses kann an dieser Stelle nur die Erweiterung der Anlage um eine Vakuumschleuse leisten.

Darüber hinaus haben erste Versuche mit einer Optischen Emissionsspektroskopie gezeigt, dass mit ihr wichtige Informationen über die Plasmazusammensetzung gewonnen werden können. Auf diese Weise kann z.B. das Einsputterverhalten der Quelle beobachtet, oder gar eine Regelung durch Variation geeigneter Prozessparameter realisiert werden.

Da die Zusammenarbeit mit dem IST auf diesem Gebiet fortgesetzt wird, soll an dieser Stelle auch auf optimierungswürdige Schichtparameter eingegangen werden. Bislang wurden piezoelektrische Koeffizienten von bis zu $d_{33f} = 80 \frac{\text{pm}}{\text{V}}$ ermittelt. Dieser Wert ist durchaus befriedigend, die Literatur berichtet aber von bis zu doppelt so großen Werten für d_{33f} . Die Piezoelektrizität ist streng an die Existenz eines entsprechenden Kristallgitters gekoppelt. Je größer die Kristallite, desto größer der piezoelektrische Effekt. Um also die Koeffizienten zu steigern, ist es empfehlenswert die mittlere Korngröße der PZT-Schichten durch prozesstechnische Maßnahmen auszubauen und ihnen eventuell eine Textur zu geben.

Darüber hinaus seien vier weitere Dinge – in naher und ferner Zukunft liegend – angesprochen, die mich persönlich ganz besonders freuen, da sie das zunehmende Interesse am ISIT für piezoelektrische Mikrosysteme zeigen:

- Derzeit ist eine Patentanmeldung in Planung, deren Inhalt eine neuartige Strukturierungsmöglichkeit von PZT-Schichten mittels GFS-Verfahren ist.
- Die Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IST geht in eine neue Projektphase. Konkret bedeutet dies, dass die bislang genutzte Anlage HK7 ausgestattet mit einer Rohrquelle, durch eine neue größere Anlage mit einer OES und einer linearen Sputterquelle ersetzt wird. Die Quelle liegt bereits vor und die Anlage ist bestellt, so dass sie im Sommer 2007 in Betrieb genommen werden kann.
- In einem BMBF-Projekt, welches im September 2007 anläuft, werden die o.g. Schichten zur Umwandlung von mechanischer in elektrische Energie eingesetzt. Auf diese Weise lassen sich energieautarke Mikrosysteme realisieren.
- In einem weiteren Projekt, welches sich noch in der Planungsphase befindet, soll eine GFS-Anlage im Reinraum der Technischen Fakultät der CAU implementiert werden. Diese Pilotanlage würde es erstmalig ermöglichen unter Reinraumbedingungen eine komplette Prozesskette zu durchlaufen. Die Anlage enthält eine Probenschleuse und wird zusätzlich mit einer OES ausgestattet sein.

A Thermodynamik der piezoelektrischen Kristalle

A.1 Lineare Zustandsgleichungen

Ist die Abhängigkeit der inneren Energie $U = f(V, N, T, \dots)$ von den unabhängigen Variablen bekannt, so ist die vollständige Kenntnis aller thermodynamischen Größen garantiert. Daher gilt die innere Energie U als die zentrale Größe in einem abgeschlossenen thermodynamischen System. Sie wird als Funktion der natürlichen extensiven Variablen geschrieben, und ihre differentielle Darstellung hat im Falle des elastischen Dielektrikas in einem Hauptachsensystem folgende Form [JT80]:

$$dU = TdS + E_i dD_i + \sigma_\lambda d\varepsilon_\lambda \quad (\text{A.1})$$

Die intensiven Variablen Temperatur T , elektrische Feldstärke \vec{E} und mechanische Spannung σ werden durch partielle Ableitung nach einer extensiven Zustandsgröße beschrieben, wobei die übrigen Variablen konstant gehalten werden:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{D, \varepsilon} \quad (\text{A.2})$$

$$E_i = \left(\frac{\partial U}{\partial D_i} \right)_{S, \varepsilon} \quad (\text{A.3})$$

$$\sigma_\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon_\lambda} \right)_{S, D} \quad (\text{A.4})$$

Allgemein sind die konjugierten abhängigen Zustandsgrößen T, E_i und σ_λ Funktionen sämtlicher unabhängigen Variablen S, D_i und ε_λ . Bei vielen Kristallen kann man sich dabei mit hinreichender Genauigkeit auf lineare Funktionen beschränken und schreiben:

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{D, \varepsilon} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial D_k} \right)_{S, \varepsilon} D_k + \left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon_\mu} \right)_{S, D} \varepsilon_\mu \quad (\text{A.5})$$

$$E_i = \left(\frac{\partial E_i}{\partial S} \right)_{D, \varepsilon} \Delta S + \left(\frac{\partial E_i}{\partial D_k} \right)_{S, \varepsilon} D_k + \left(\frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_\mu} \right)_{S, D} \varepsilon_\mu \quad (\text{A.6})$$

$$\sigma_\lambda = \left(\frac{\partial \sigma_\lambda}{\partial S} \right)_{D, \varepsilon} \Delta S + \left(\frac{\partial \sigma_\lambda}{\partial D_k} \right)_{S, \varepsilon} D_k + \left(\frac{\partial \sigma_\lambda}{\partial \varepsilon_\mu} \right)_{S, D} \varepsilon_\mu \quad (\text{A.7})$$

Solche Beziehungen zwischen abhängigen und unabhängigen Zustandsgrößen werden als lineare Zustandsgleichungen bezeichnet. Im Referenzzustand ist $D_k = 0$ und $\varepsilon_\mu = 0$. Die Änderung der Entropie gegenüber dem Referenzzustand wird mit ΔS , die Temperaturänderung mit ΔT bezeichnet. Die darin auftretenden partiellen Ableitungen der abhängigen nach den unabhängigen Zustandsvariablen stellen Materialkonstanten dar. Unter Berücksichtigung der Beziehungen (A.2) bis (A.4) kann die innere Energie U dabei auch als partielle Ableitung zweiter Ordnung des entsprechenden thermodynamischen Potentials aufgefasst werden. Deshalb werden die in den linearen Zustandsgleichungen auftretenden Materialkonstanten als solche zweiter Ordnung bezeichnet.

Unabhängige Zustandsgrößen	Thermodynamisches Potential	Totales Differential
S, D_k, ε_μ	innere Energie	$dU = TdS + E_k dD_k + \sigma_\mu d\varepsilon_\mu$
T, D_k, ε_μ	freie Energie	$dF = -SdT + E_k dD_k + \sigma_\mu d\varepsilon_\mu$
S, E_k, σ_μ	Enthalpie	$dH = TdS - D_k dE_k - \varepsilon_\mu d\sigma_\mu$
S, D_k, σ_μ	elastische Enthalpie	$d\tilde{H} = TdS + E_k dD_k - \varepsilon_\mu d\sigma_\mu$
S, E_k, ε_μ	elektrische Enthalpie	$d\hat{H} = TdS - D_k dE_k + \sigma_\mu d\varepsilon_\mu$
T, E_k, σ_μ	Gibb'sches Potential	$dG = -SdT - D_k dE_k - \varepsilon_\mu d\sigma_\mu$
T, D_k, σ_μ	elastisches Gibb'sches Potential	$d\tilde{G} = -SdT + E_k dD_k - \varepsilon_\mu d\sigma_\mu$
T, E_k, ε_μ	elektrisches Gibb'sches Potential	$d\hat{G} = -SdT - D_k dE_k - \sigma_\mu d\varepsilon_\mu$

TABELLE A.1: Übersicht der Thermodynamischen Potentiale.

Manchmal ist eine andere Wahl der unabhängigen Zustandsgrößen vorteilhafter. Aus den bisher eingeführten Zustandsgrößen $T, S, E_i, D_i, \sigma_\lambda$ und ε_λ ist es möglich die Auswahl der unabhängigen Variablen auf acht verschiedene Arten zu treffen. Für jede Dreiergruppe der unabhängigen Zustandsgrößen kann dabei ein entsprechendes thermodynamisches Potential definiert werden. Den Übergang von der Dichte der inneren Energie zu dem jeweils neuen thermodynamischen Potential ermöglicht die Legendre-Transformation. Tabelle A.1 gibt hierzu einen Überblick. In der ersten Spalte sind die unabhängigen Zustandsgrößen dargestellt, in der zweiten Spalte sind die Namen der entsprechenden thermodynamischen Potentiale angegeben und in der dritten Spalte sind die Ausdrücke für die totalen Differentiale der thermodynamischen Potentiale zusammengestellt. Die Bedeutung der Materialkonstanten, die in diesen Zustandsgleichungen auftreten, sind aus Tabelle A.2 ersichtlich und werden im nächsten Abschnitt näher beschrieben.

A.2 Materialkonstanten

In dem Gibbs'schen thermodynamischen Potential G sind laut Tabelle A.1 die Temperatur T , die elektrische Feldstärke \vec{E} und die Koordinaten des Spannungstensors σ_μ unabhängige Variablen. Diese Wahl entspricht üblichen experimentellen Bedingungen. Die linearen Zustandsgleichungen lauten demzufolge:

Materialeigen- schaft	Materialkonstante	Symbol und Definition	Einheit
thermisch	spezifische Wärmekapazität	$c_w = \frac{T \partial S}{\rho \partial T}$	$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$
dielektrisch	Permittivität	$\epsilon_{ik} = \frac{\partial D_i}{\partial E_k}$	Fm^{-1}
	Impermittivität	$\beta_{ik} = \frac{\partial E_i}{\partial D_k}$	F^{-1}m
elastisch	Elastizitätskoeffizient	$S_{\lambda\mu} = \frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial \sigma_\mu}$	N^{-1}m^2
	Elastizitätsmodul	$C_{\lambda\mu} = \frac{\partial \sigma_\lambda}{\partial \varepsilon_\mu}$	Nm^{-2}
pyroelektrisch	pyroelektrischer Koeffizient	$p_i = \frac{\partial D_i}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial E_i}$	$\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$
	pyroelektrischer Koeffizient	$\pi_i = -\frac{\partial E_i}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial D_i}$	$\text{Vm}^{-1}\text{K}^{-1}$
	pyroelektrischer Modul	$q_i = -\frac{\partial E_i}{T \partial S} = -\frac{\partial T}{T \partial D_i}$	C^{-1}m^2
	pyroelektrischer Modul	$\varrho_i = \frac{\partial D_i}{T \partial S} = -\frac{\partial T}{T \partial E_i}$	V^{-1}m
piezoelektrisch	piezoelektrischer Koeffizient	$d_{i\mu} = \frac{\partial D_i}{\partial \sigma_\mu} = \frac{\partial \varepsilon_\mu}{\partial E_i}$	CN^{-1}
	piezoelektrischer Koeffizient	$g_{i\mu} = -\frac{\partial E_i}{\partial \sigma_\mu} = \frac{\partial \varepsilon_\mu}{\partial D_i}$	C^{-1}m^2
	piezoelektrischer Modul	$h_{i\mu} = -\frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_\mu} = -\frac{\partial \sigma_\mu}{\partial D_i}$	C^{-1}N
	piezoelektrischer Modul	$e_{i\mu} = \frac{\partial D_i}{\partial \varepsilon_\mu} = -\frac{\partial \sigma_\mu}{\partial E_i}$	Cm^{-2}
thermoeleastisch	Ausdehnungskoeffizient	$\alpha_\lambda = \frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \sigma_\lambda}$	K^{-1}
	Spannungskoeffizient	$\tau_\lambda = -\frac{\partial \sigma_\lambda}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \varepsilon_\lambda}$	$\text{Nm}^{-2}\text{K}^{-1}$
	Spannungsmodul	$\gamma_\lambda = -\frac{\partial \sigma_\lambda}{T \partial S} = -\frac{\partial T}{T \partial \varepsilon_\lambda}$	
	Ausdehnungsmodul	$\xi_\lambda = \frac{\partial \varepsilon_\lambda}{T \partial S} = -\frac{\partial T}{T \partial \sigma_\lambda}$	N^{-1}m^2

TABELLE A.2: Übersicht der Materialkonstanten zweiter Ordnung.

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{E,\sigma} \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial E_k} \right)_{T,\sigma} E_k + \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_\mu} \right)_{T,E} \sigma_\mu \quad (\text{A.8})$$

$$D_i = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{E,\sigma} \Delta T + \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_k} \right)_{T,\sigma} E_k + \left(\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_\mu} \right)_{T,E} \sigma_\mu \quad (\text{A.9})$$

$$\varepsilon_\lambda = \left(\frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial T} \right)_{E,\sigma} \Delta T + \left(\frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial E_k} \right)_{T,\sigma} E_k + \left(\frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial \sigma_\mu} \right)_{T,E} \sigma_\mu \quad (\text{A.10})$$

Die partiellen Ableitungen, der abhängigen nach den unabhängigen Variablen, definieren die Materialkonstanten. Dabei beschreiben die Terme in der Hauptdiagonalen der rechten Seite des Gleichungssystems die so genannten Haupteffekte. Unter Zuhilfenahme der gebräuchlichen Definitionen der Symbole für die Materialkonstanten (siehe Tab. A.2) lassen sich (A.8) bis (A.10) wie folgt umformulieren:

$$\Delta S = \left(\frac{\varrho c_w^{E,\sigma}}{T} \right) \Delta T + p_j^\sigma E_j + \alpha_\mu^E \sigma_\mu \quad (\text{A.11})$$

$$D_i = p_i^\sigma \Delta T + \epsilon_{ij}^{T,\sigma} E_j + d_{i\mu}^T \sigma_\mu \quad (\text{A.12})$$

$$\varepsilon_\lambda = \alpha_\lambda^E \Delta T + d_{j\lambda}^T E_j + S_{\lambda\mu}^{T,E} \sigma_\mu \quad (\text{A.13})$$

Die Materialeigenschaften, die den Zusammenhang zwischen den unabhängigen Zustandsgrößen T , \vec{E} , σ_μ und den abhängigen Zustandsgrößen S , D_i , ε_λ bestimmen, können allgemein durch eine Matrix von 10×10 Materialkonstanten beschrieben werden. Unter Berücksichtigung ihrer Symmetrie besteht diese Matrix im allgemeinsten Fall der Kristallsymmetrie aus 55 unabhängigen Materialkonstanten, die sich in eine thermische -, sechs dielektrische -, 21 elastische -, sechs thermoelastische -, 18 piezoelektrische - und drei pyroelektrische Konstanten aufteilen.

A.3 Die piezoelektrischen Konstanten

Um die piezoelektrischen Konstanten eingehender zu erläutern, wird das aus sechs Zustandsgrößen bestehende System vereinfacht. Hierzu wird entweder die Temperatur T oder die Entropie S konstant gehalten. Das System der ehemals 24 linearen Zustandsgleichungen reduziert sich somit auf acht:

$$D_i = \epsilon_{ik} E_k + d_{i\mu} \sigma_\mu \quad (\text{A.14})$$

$$E_K = \beta_{ik} D_i + g_{k\mu} \sigma_\mu \quad (\text{A.15})$$

$$D_i = \epsilon_{ik} E_k + e_{i\lambda} \varepsilon_\lambda \quad (\text{A.16})$$

$$E_k = \beta_{ik} D_i + h_{k\lambda} \varepsilon_\lambda \quad (\text{A.17})$$

$$\varepsilon_\lambda = d_{k\lambda} E_k + S_{\lambda\mu} \sigma_\mu \quad (\text{A.18})$$

$$\varepsilon_\lambda = g_{i\lambda} D_i + S_{\lambda\mu} \sigma_\mu \quad (\text{A.19})$$

$$\sigma_\mu = -e_{k\mu} E_k + C_{\lambda\mu} \varepsilon_\lambda \quad (\text{A.20})$$

$$\sigma_\mu = -h_{i\mu} D_i + C_{\lambda\mu} \varepsilon_\lambda \quad (\text{A.21})$$

Die Zustandsgleichungen (A.14) bis (A.17) beschreiben den direkten, die Gleichungen (A.18) bis (A.21) den reziproken piezoelektrischen Effekt. Der piezoelektrische Effekt wird je nach Wahl der unabhängigen Variablen, in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen, durch vier unterschiedliche Materialkonstanten beschrieben. Die Zusammenhänge, die diese piezoelektrischen Konstanten ausdrücken, sind in Abbildung A.1 durch Pfeile dargestellt, die je eine mechanische und elektrische Zustandsgröße miteinander verbinden. Die Pfeile sind von der unabhängigen zur abhängigen Zustandsgröße gerichtet. Dementsprechend stellen die Pfeile, die von einer mechanischen zu einer elektrischen Zustandsgröße gerichtet sind, den direkten, diejenigen welche von einer elektrischen zu einer mechanischen Zustandsgröße gerichtet sind, den reziproken piezoelektrischen Effekt dar.

A.4 Der piezoelektrische Effekt und die Kristallsymmetrie

Der piezoelektrische Effekt kann grundsätzlich nur in azentrosymmetrischen Kristallklassen auftreten. Von den 32 Kristallklassen in Tabelle A.3 sind 21 azentrosymmetrisch. In der Klasse 432 des kubischen Systems sind jedoch aus Symmetriegründen sämtliche piezoelektrischen Konstanten gleich Null, so dass nur 20 Kristallklassen verbleiben, die piezoelektrische

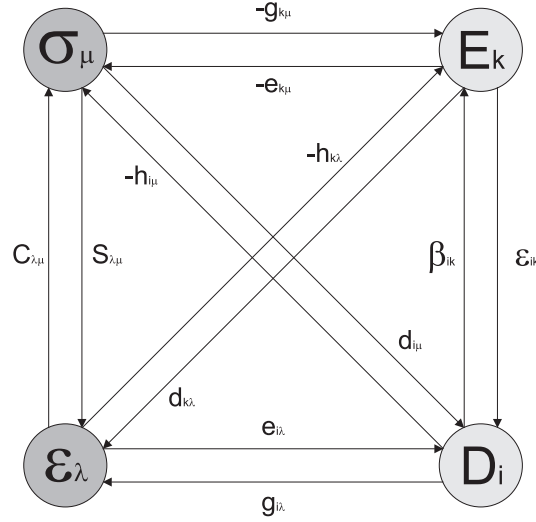


ABBILDUNG A.1: Grafische Darstellung der linearen elektromechanischen Zustandsgleichungen und der Zusammenhänge zwischen den Zustandsgrößen, die von den Materialkonstanten vermittelt werden [JT80].

Eigenschaften besitzen. Bei einem Kristall mit Inversionszentrum ist keine spontane Polarisierung möglich, da polare Vektoren, wie z.B. der Polarisationsvektor, durch eine kristalleigene Symmetrioperation invertiert werden können. Von den 32 Punktgruppen in Tabelle A.3 zeigen 20 polare Eigenschaften, d.h. es gibt Richtungen im Kristall, bei denen eine Invertierung von polaren Vektoren nicht möglich ist.

Diese Kristalle zeigen piezoelektrische Eigenschaften, d.h. eine äußere Verzerrung führt zu einer elektrischen Polarisierung und umgekehrt. Es gibt zehn polare Punktgruppen mit einer polaren Achse. Kristalle dieser Gruppen können eine spontane Polarisierung entlang der polaren Achse aufweisen. Solche Kristalle zeigen den pyroelektrischen Effekt, demzufolge bewirkt eine Temperaturänderung eine messbare Veränderung der Oberflächenladung, welche wiederum mit der temperaturabhängigen Polarisierung verknüpft ist. Eine Untergruppe hiervon bilden die ferroelektrischen Kristalle mit umschaltbarer Polarisierung, zu denen auch PZT gehört. Veranschaulicht ist dies in Abbildung A.2.

Der Einfluss der Symmetrie auf die Form des Tensors der piezoelektrischen Konstanten kann rein analytisch abgeleitet werden, indem man die Einschränkungen bestimmt, denen die Tensorkoordinaten infolge der Symmetrie unterworfen sind. Dies ist bereits an anderer Stelle gezeigt [Mus70, Nye85]. Generell ist die Symmetrie der physikalischen Eigenschaften mindestens genauso hoch, wie die der jeweiligen Punktgruppe (Neumann'sches Prinzip). Die Tensoren der mechanischen Spannung σ_{jk} und der Ausdehnung ε_{jk} sind symmetrisch. Daraus folgt, dass der Tensor des piezoelektrischen Koeffizienten d_{ijk} , der i.A. ein Tensor dritter Stufe ist, ebenfalls symmetrisch ist:

$$d_{ijk} = d_{ikj} \quad (\text{A.22})$$

Nr.	piezoelektrisch	pyroelektrisch	Symbol nach Hermann-Mauguin	Kristallsystem
1	+	+	1	triklin
2			$\bar{1}$	
3	+	+	2	monoklin
4	+	+	m	
5			2/m	
6	+		222	orthorhombisch
7	+	+	mm2	
8			mmm	
9	+	+	6	hexagonal
10			6/m	
11	+		622	
12	+	+	6mm	
13			6/mmm	
14	+		$\bar{6}$	
25	+		$\bar{6}2m$	
16	+	+	3	trigonal
17			$\bar{3}$	
18	+		32	
19	+	+	3m	
20			$\bar{3}m$	
21	+	+	4	tetragonal
22	+		$\bar{4}$	
23			4/m	
24	+		422	
25	+	+	4mm	
26	+		$\bar{4}2m$	
27			4/mmm	
28	+		23	kubisch
29			m3	
30			432	
31	+		$\bar{4}3m$	
32			m3m	

TABELLE A.3: 20 der 32 Punktgruppen sind piezoelektrisch. Wiederum die Hälfte dieser Gruppen ist zusätzlich pyroelektrisch.

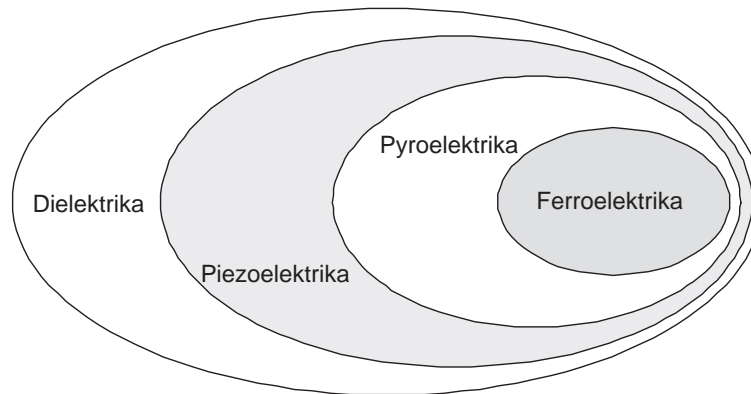


ABBILDUNG A.2: Einordnung von Ferro-, Pyro-, und Piezoelektrizität in Kristallen nach [HY96].

Die $3 \times 3 \times 3$ Matrix des piezoelektrischen Koeffizienten d_{ijk} verringert sich somit von 27 auf 18 Komponenten und wird üblicherweise in der so genannten Voigt-Notation (3×6 Matrix) dargestellt.

Keramiken wie z.B. PZT bestehen aus einer Vielzahl von ferroelektrischen Kristallen, die zunächst räumlich beliebig orientiert und in Domänen zerfallen sind. Die Gesamtheit der Domänen bildet jedoch eine Textur, die zur Symmetriegruppe $\infty/\infty/\text{mmm}$ gehört. Sie ist isotrop und besitzt keine piezoelektrischen Eigenschaften. Um einer Keramik piezoelektrische Eigenschaften aufzuprägen, muss sie polarisiert werden. Dies wird durch Anlegen eines starken elektrischen Feldes erreicht. Dabei richtet sich ein Teil der spontan polarisierten Mikrokristalle in Feldrichtung aus. Um die Ausrichtung der einzelnen Kristalle zu fördern, kann das Material erhitzt werden. Infolge einer komplizierten Wechselwirkung zwischen den ausgerichteten Domänen in den Kristalliten und den, im Gefüge enthaltenen Fremdphasen, bleiben die Richtung der resultierenden spontanen Polarisation - und dementsprechend ebenfalls die piezoelektrischen Eigenschaften der Keramik - auch nach dem Abschalten des äußeren elektrischen Feldes erhalten. Eine so polarisierte keramische Platte hat dieselben makroskopischen Eigenschaften wie ein Kristall mit einer ∞ -zähligen Drehachse.

B Optische Emissionsspektroskopie

Die Optische Emissionsspektroskopie (OES) ist ein vielversprechendes Messverfahren, mit dem ein Plasma qualitativ bewertet werden kann. Das hier verwendete Niederdruckplasma emittiert Licht in dem – mit einfachen Gitterspektrometern zugänglichen – Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 1100 nm. Elektronisch angeregte Atome, Moleküle, Radikale oder auch Ionen, die in diesem Spektralbereich spontan emittieren, können mit Hilfe der OES räumlich und zeitlich aufgelöst nachgewiesen werden. Der zeitlichen Auflösung sind bei der OES nur durch die verwandten Detektoren Grenzen gesetzt. Die räumliche Auflösung hingegen ist in Abhängigkeit von der jeweilig verwandten Optik durch den entsprechenden Abbildungskegel bestimmt. Das Emissionsspektrum steht grundsätzlich mit dem aktuellen Zustand des Plasmas in Zusammenhang, der wiederum Aussagen über maßgebliche Größen wie z.B. die Zusammensetzung der entstehenden Schicht oder das Einsputterverhalten der Quelle zulässt. Gelingt es nun, das Emissionsspektrum so zu interpretieren, dass daraus hinsichtlich der Stöchiometrie einer PZT-Schicht reproduzierbare Kennwerte für die Qualität eines Plasmas ermittelt werden können, ist der Schritt zu einer vollautomatischen Prozesskontrolle nicht mehr weit. Im Folgenden werden hierzu kurz das Prinzip der OES, der Messaufbau und die Messmethode beschrieben.

B.1 Prinzip der OES

Unter Lumineszenz versteht man ganz allgemein die Lichtaussendung elektronisch angeregter Atome und Moleküle. Elektronische Anregung erfordert stets die Zufuhr von Energie, was auf vielfältige Weise geschehen kann: biologisch, chemisch, radioaktiv, mechanisch, thermisch, elektromagnetisch und elektrisch. Im vorliegenden Fall werden die Teilchen durch Elektronenstöße angeregt. Die Emissionsspektroskopie ist, im Gegensatz zur Absorptionsspektroskopie, lediglich ein relatives bzw. vergleichendes Verfahren, jedoch direkter Natur. Man misst unmittelbar das Licht, welches von der fraglichen Spezies emittiert wurde und gleichsam einem spektroskopischen „Fingerabdruck“ liefert. Aufgrund einer fehlenden Referenz erweist sich jedoch die Korrektur eines Emissionsspektrums bezüglich der Apparatedispersion als schwierig. Eine, in Analogie zur Absorptionsspektroskopie, objektive Messvorschrift hierfür fehlt [Sch94]. Fluoreszenzdaten sind daher immanent mit einem vergleichsweise großen absoluten Fehler behaftet, der sich besonders auf die Signalgröße auswirkt.

Sowohl der Prozess der Anregung, als auch der der Relaxation ist schon bei kleinen Elementen, sofern man ihn vollständig beschreiben möchte, aufwändig und vielfältig. Dies gelingt lediglich

im thermischen Gleichgewicht, das hier nicht vorliegt. Betrachtet man nicht nur Spektren einzelner Atome, sondern erweitert sein Interesse auf Moleküle, so kommen zu den elektronischen Übergängen jene der Schwingung und Rotation hinzu, so dass die Spektren enorm an Komplexität gewinnen. Vor diesem Hintergrund beschäftigen sich die weiteren Untersuchungen ausschließlich mit atomaren Spektren von Blei, Zirkonium und Titan.

Wird ein Atom in den S_1 – Zustand angeregt, so kann es über unterschiedliche Zerfallskanäle in den elektronischen Grundzustand S_0 relaxieren. Abbildung B.1 stellt mögliche Wege der Abregung schematisch dar, wobei für die OES die Fluoreszenz maßgeblich ist.

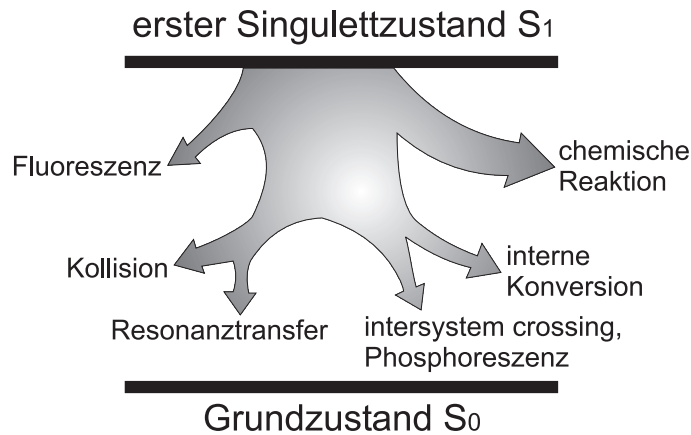


ABBILDUNG B.1: Mögliche Relaxationskanäle des ersten angeregten Singulettzustandes [Sch94].

Im Rahmen dieser Arbeit, wird die OES eingesetzt, um Aussagen über die relativen qualitativen Mengenverhältnisse dreier Spezies (Pb, Zr und Ti) zueinander zu treffen. Die OES kann aber lediglich die strahlenden Übergänge, so genannte Lumineszenzlinien, dieser drei Spezies detektieren. Wäre der Prozess im thermischen Gleichgewicht, so könnte man die Vorgänge der An- und Abregung formell beschreiben. Die strahlenden Übergänge sind zwar nicht der einzig mögliche Weg (vgl. Abb. B.1) der angeregten Elektronen, wieder den Grundzustand zu erreichen, aber die Fluoreszenz ist in guter Näherung proportional zu der Zustandsbesetzung des ersten angeregten Zustandes [Sch94]. Die Anregung eines Elektrons und letztlich die Besetzung des ersten angeregten Zustandes hingegen, hängt von einer Fülle von Faktoren ab. Insbesondere die Verteilung der Energiedichte der Elektronen im Plasma ($\frac{dN_e}{dE} = f(E)$), welche direkten Einfluss auf die Anregung der Teilchen hat, ist extrem unstetig. Um dies eingehender zu beurteilen, müssen weiterführende Untersuchungen an anderer Stelle geleistet werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden lediglich erste positive Ergebnisse der in-situ Beobachtung des Plasmas mittels OES vorgestellt.

B.2 Messaufbau

Abbildung B.2 zeigt den für die OES eingesetzten Messaufbau. Das aus der Entladung emittierte Licht wird durch eine Linse in einen Lichtwellenleiter eingekoppelt, der seinerseits den Messkopf mit dem Spektrometer verbindet. Der Messkopf selbst ist in einen Kupferklotz

montiert und dabei etwas zurückgesetzt, um nicht beschichtet zu werden. Alle optischen Komponenten des Systems sind aus Quarzglas gefertigt.

Das Spektrometer (ARC, FC 45 91 80) ist mit einem CCD-Detektor ausgestattet, der sich durch einen geringen Rauschpegel und damit durch eine hohe Empfindlichkeit auszeichnet.

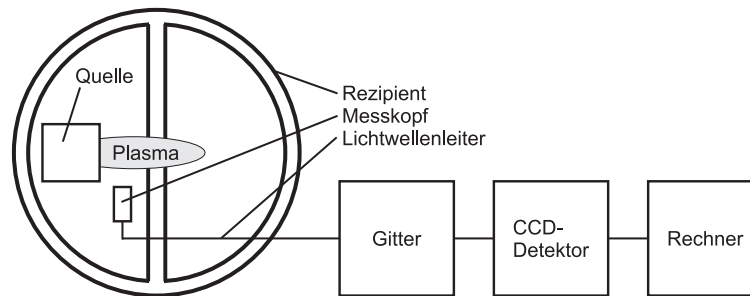


ABBILDUNG B.2: Messaufbau zur Ermittlung der Plasmazusammensetzung durch OES.

B.3 Messmethode

Ist das Plasma gezündet, werden zu verschiedenen Zeitpunkten des Prozesses Emissionsspektren aufgenommen. Das verwendete Gerät erlaubt die Wahl zwischen drei verschiedenen Abstufungen, von 300, 600 bzw. 1200 Gitterlinien. Mit dieser Wahl wird zum einen die Auflösung des Gerätes und zum anderen, in Verbindung mit der mittleren Wellenlänge, der zu messende Wellenlängenbereich bestimmt. Im Feinmodus mit 1200 Gitterlinien mit einer mittleren Wellenlänge von $\lambda = 410 \text{ nm}$ ergibt sich ein Bereich von $\lambda_{\min} = 372 \text{ nm}$ bis $\lambda_{\max} = 447 \text{ nm}$ bei einer Schrittweite von $\Delta\lambda = 73 \text{ pm}$. In diesem Bereich fallen die zu beobachtenden atomaren Spektrallinien von Blei, Zirkonium und Titan. Die Messzeit pro Spektrum beträgt typischerweise eine bis fünf Sekunden. Sie wird durch die Intensität der gemessenen Emissionen und der maximalen Anzahl der zählbaren Photonen bestimmt (Spektren sind gerätebedingt auf 64 k counts limitiert). Abbildung B.3 zeigt ein typisches Spektrum des untersuchten Plasmas:

Um die Zusammensetzung des Plasmas qualitativ auszuwerten, wurden die Integrale in den entsprechenden Bereichen der gemessenen Spektren gebildet und ins Verhältnis zueinander gesetzt. Folgende Spektrallinien bzw. Übergänge wurden hierzu herangezogen:

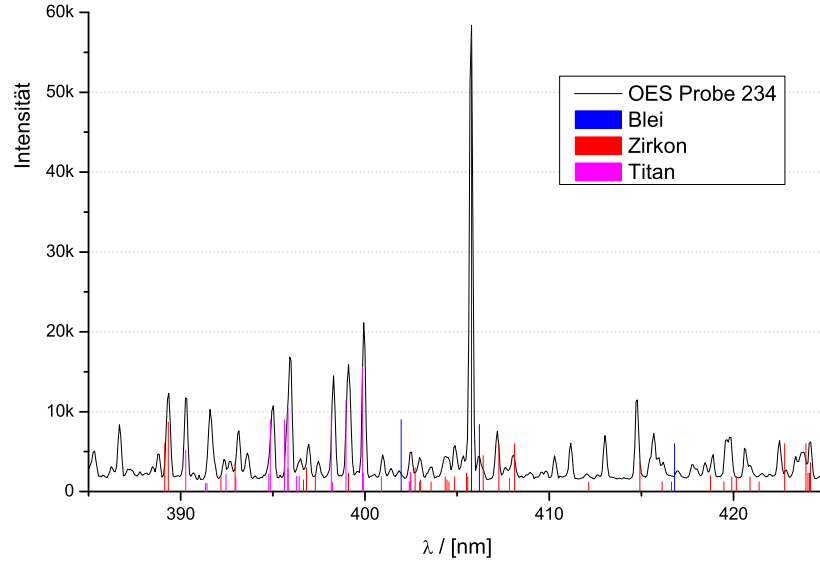


ABBILDUNG B.3: *Typisches OES Spektrum im UV-Bereich des PZT-Plasmas. Die theoretische Position und Intensität der Spektrallinien von Blei, Zirkonium und Titan sind ebenfalls eingeblendet.*

Element	Übergang	$\lambda/[\text{nm}]$	g_l	g_u	$A_{ul}/[10^7\text{s}^{-1}]$
Blei	$6p_{1/2}6p_{3/2} - 6p_{1/2}7s_{1/2}$	405,78	5	3	8,9
Zirkonium	$4d^25s^2 - 4d^25s(a^2D)5p$	389,03	9	9	
	$4d^3(b^4F)5s - 4d^3(b^4F)5p$	407,27	9	7	11,9
Titan	$3d^24s^2 - 3d^2(^3F)4s4p(^1p^0)$	398,18	5	5	3,76
	$3d^24s^2 - 3d^2(^3F)4s4p(^1p^0)$	398,98	7	7	3,79
	$3d^24s^2 - 3d^2(^3F)4s4p(^1p^0)$	399,86	9	9	4,08

TABELLE B.1: *Daten atomarer Spektrallinien von Blei, Zirkonium und Titan [Lid02, JS05]. g_l bzw. g_u : statisches Gewicht des unteren bzw. oberen Zustands mit $g = 2J + 1$, J : Gesamtdrehimpulsquantenzahl, A_{ul} : Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission.*

Literaturverzeichnis

- [AK96] A.L. Kholkin, Ch. Wuetrich, D.V. Taylor N. Setter: *Interferometric measurements of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films*. Rev. Scien. Instrum., 67(5):1935–1941, 1996.
- [AS99] A. Schroth, C. Lee, S. Matsumoto R. Maeda: *Application of sol-gel deposited thin PZT film for actuation of 1D and 2D scanners*. Sensors and Actuators A, 73:144–152, 1999.
- [AST94] ASTM: *C-1611-94: Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature*. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken:PA., 1994.
- [Bab04] Baborowski, J.: *Microfabrication of piezoelectric MEMS*. J. Electroceramics, 12:33–51, 2004.
- [Ber54] Bergmann, L.: *Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik*. S. Hirzel, 1954. 6. Auflage.
- [BJ71] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe: *Piezoelectric ceramics*. R.A.N. Publishers, Marietta, OH 45750, 1971.
- [Cad21] Cady, W.G.: *The piezoelectric resonator*. Phys. Rev., 17(12):531–533, 1921.
- [Cad64] Cady, W.G.: *Piezoelectricity (An introduction to the theory and applications of electromechanical phenomena in crystals)*. Dover, New York, 1964.
- [CHH00] C.-H. Han, E.S. Kim: *Parylene-diaphragm piezoelectric acoustic transducers*. Proc. 13th MEMS, 1:148–152, 2000.
- [CHH01] C.-H. Han, E.S. Kim: *Fabrication of piezoelectric acoustic transducers built on cantilever-like diaphragm*. Proc. 14th MEMS, 1:110–113, 2001.
- [CS30] C.B. Sawyer, C.H. Tower: *Rochelle Salt as a Dielectric*. Phys. Rev., 35:269–273, 1930.
- [CT65] C. Truesdell, W. Noll: *Die nichtlinearen Feldtheorien der Mechanik*. Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1965. Handbuch der Physik.

- [CW02] C.W. WONG, W.-C. SHIH, Y.B. JEON S. DESAI D. FREEMAN S.-G. KIM G. BARBASTATHIS: *Analog tunable gratings with nanometer resolution*. Proc. Solid-state Sensor and Actuator Workshop, Seiten 342–345, 2002.
- [CYL06] C.-Y. LEE, H. YU, E.S. KIM: *Acoustic ejector with novel lens employing air-reflectors*. Proc. 19th MEMS, 1:170–173, 2006.
- [CZ02] C. ZHAO, Z. WANG, W. ZHU X. YAO W. LIU: *PZT thick films fabrication using a sol-gel based 0-3 composite processing*. Int. J. Mod. Phys. B, 16(1-2):242–248, 2002.
- [DB95] D.A. BARROW, T.E. PETROFF, M. SAYER: *Thick ceramic coatings using a sol gel based ceramic-ceramic 0-3 composite*. Surf. Coat. Tech., 76-77:113–118, 1995.
- [DC02] D.L. CORKER, Q. ZHANG, R.W. WHATMORE C. PERRIN: *PZT 'composite' ferroelectric thick films*. J. Europ. Cer. Soc., 22:383–390, 2002.
- [Dis88] DISLICH, H.: *Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes*. Noyes Publications, Park Ridge, 1988.
- [Dub03] DUBOIS, M.-A.: *Thin film bulk acoustic wave resonators: a technology overview*. Proc. MEMSWAVE 03, 1:E3–E6, 2003.
- [DV04] D. VASIC, E. SARRAUTE, F. COSTA P. SANGOUARD E. CATTAN: *Piezoelectric micro-transformer based on PZT unimorph membrane*. J. Micromech. Microeng., 14:90–96, 2004.
- [DX01] D. XIA, M. LIU, Y. ZENG C. LI: *Fabrication and electrical properties of lead zirconate titanate thick films by the new sol-gel method*. Mat. Sci. Eng. B, 87:160–163, 2001.
- [DX02a] D. XUE, K. BETZLER, H. HESSE: *Chemical bond analysis of the nonlinear optical properties of the borate crystals LiB_3O_5 , $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$, and CsB_3O_5* . Applied Physics, A 74:779, 2002.
- [DX02b] D. XUE, K. BETZLER, H. HESSE D. LAMMERS: *Linear and nonlinear optical susceptibilities of orthorhombic rare earth molybdates $\text{Re}_2(\text{MoO}_4)_3$* . J. Phys. Chem. Solids, 63:359, 2002.
- [EB65] E. BADAREU, C. POPOVICI, I. IOVA M. SOMESAN: *Hohlkathodeneffekt in Caesium-Dampf*. Annalen der Physik, 15(5-6):313–320, 1965.
- [ED91] E.K. DIMITRIADIS, C.R. FULLER, C.A. ROGERS: *Piezoelectric actuators for distributed Vibration excitation of thin plates*. Transaction of the ASME, 113:100–107, 1991.
- [EHY03] E.-H. YANG, K. SHCHEGLOV, S. TROILER-MCKINSTRY: *Concept, modeling and fabrication techniques for large-stroke piezoelectric unimorph deformable mirrors*. Proc. SPIE, 4983:271–278, 2003.

- [ER00] E. RINGGAARD, E.R. NIELSEN, W.W. WOLNY: *Optimisation of new liquid-phase sintering aid for PZT*. Proc. 12th Int. Symp. Appl. Ferro., Seiten 451–454, 2000.
- [FA04] F. AKASHEH, T. MYERS, J.D. FRASER S. BOSE A. BANDYOPADHYAY: *Development of piezoelectric micromachined ultrasonic transducers*. Sensors and Actuators A, 111:275–287, 2004.
- [FD07] F. DAUCHY, R.A. DOREY: *Thickness mode high frequency MEMS piezoelectric micro ultrasound transducers*. Journal of Electroceramics, Accepted for publishing, 2007.
- [GL95] G. LEONHARDT, R. WILBERG: *Anwendung der Hohlkathodenplasmaquelle in der Vakuumtechnik*. Vakuum in Forschung und Praxis, 1:17–27, 1995.
- [Gün23] GÜNTHERSCHULZE, A.: *Die Stromdichte des normalen Kathodenfalls*. Zeitschrift für Physik, 19:313–332, 1923.
- [Gün30] GÜNTHERSCHULZE, A.: *Glimmentladung an Hohlkathoden*. Zeitschrift für technische Physik, (2):49–58, 1930.
- [Gou98] GOULD, P.L.: *Analysis of shells and plates*. Springer, Berlin, Heidelberg, New-York, 1998.
- [GP02] G. PERÇİN, B.T. KHURI-YAKUB: *Micromachined droplet ejector arrays for controlled ink-jet printing and deposition*. Rev. Sci. Instr., 73:2193–2196, 2002.
- [Gri70] GRINDLAY, J.: *An Introduction to the phenomenological theory of ferroelectricity*. Pergamon Press, Oxford, 1970.
- [HCL05] H.-C. LEE, J.-H. PARK, J.-Y. PARK H.-J. NAM-J.-U. BU: *Design, fabrication and RF performances of two different types of piezoelectrically actuated ohmic MEMS switches*. J. Micromech. Microeng., 15:2098–2104, 2005.
- [HD98] H. DEBÉDA, J. MOHR, C. REMBE J. SCHULZ U. WALLRABE-J. WENGELINK: *Fully batch babricated LIGA actuators integrated on piezoelectric ceramic substrates*. Proc. 6th Actuator, Seiten 54–57, 1998.
- [HD99] H. DEBÉDA, T. FREYHOLD, J. MOHR U. WALLRABE J. WENGELINK: *Development of miniaturized piezoelectric actuators for optical applications realized using LIGA technology*. JMEMS, 8(3):258–263, 1999.
- [Hei46] HEISING, R.A.: *Quartz crystals for electrical circuits*. Van Nosrand, Toronto, New York, London, 1946.
- [Heu89] HEUBERGER, A.: *Mikromechanik*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1989.
- [HK02] H. KUEPPERS, T. LEUERER, U. SCHNAKENBERG W. MOKWA M. HOFFMANN-T. SCHNELLER-U. BOETTGER R. WASER: *PZT thin films for piezoelectric microactuator applications*. Sensors and Actuators A, 97-98:680–684, 2002.

- [Hof05] HOFMANN, U.: *Kleine Spiegel - große Bilder*. In: *E&E Elektronik und Entwicklung*, Seiten 22–24. publish-industry Verlag GmbH, Dezember 2005.
- [HP85] HEWLETT-PACKARD: *Diverse Beiträge zum Bubble-Jet-Verfahren*. Hewlett-Packard Journal, 36(5), 1985.
- [HP88] HEWLETT-PACKARD: *Diverse Beiträge zum Bubble-Jet-Verfahren*. Hewlett-Packard Journal, August 1988.
- [HY96] H. YANAGIDA, K. KOUMOTO, M. MIYAYAMA: *The chemistry of ceramics*. John Wiley and Sons Ltd, New York, 1996.
- [HY02] H. YASUI, M.K. KUROSAWA, T. HIGUCHI: *Hydrothermally deposited PZT film and its application to bending vibration devices*. Sensors and Actuators A, 96:28–33, 2002.
- [HZ03] H.J. ZHAO, T.-L. REN, J.-S. LIU L.-T. LIU Z.-J. LI: *Fabrication of high-quality PZT-based piezoelectric microphone*. Proc. 12th Transducers, 1:234–237, 2003.
- [IK04] I. KANNO, H. ENDO, H. KOTERA: *Low-voltage actuation of RF-MEMS switch using piezoelectric PZT thin-films*. In: *Produktion von Leiterplatten und Systemen*, Seiten 457–459, Bad Saulgau / Württ., März 2004. Eugen G. Leuze Verlag.
- [Ish89] ISHII, K.: *High-rate low kinetic energy gas-flowsputtering system*. J. Vac. Sci. Technol., A7:256–258, 1989.
- [IZ97] I. ZHITOMIRSKY, L. GAL-OR, A. KOHN M.D. SPANG: *Electrolytic PZT films*. Mat. Sci., 32:803–807, 1997.
- [JB97] J.J. BERNSTEIN, S.L. FINBERG, K. HOUSTON L.C. NILES H.D. CHEN L.E. CROSS-K.K. LI K. UDAYAKUMAR: *Micromachined high frequency ferroelectric sonar transducers*. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 44(5):960–969, 1997.
- [JB02a] J. BRÜNAHL, A.M. GRISHIN: *Chevrontype piezoelectric inkjet actuator*. Proc. 13th ISAF, Seiten 491–494, 2002.
- [JB02b] J. BRÜNAHL, A.M. GRISHIN: *Piezoelectric shear mode drop-on-demand inkjet actuator*. Sensors and Actuators A, 101:371–382, 2002.
- [JB02c] J. BRÜNAHL, A.M. GRISHIN, S.I. KHARTSEV C. ÖSTERBERG: *Piezoelectric shear mode inkjet actuator*. Mat.Res.Symp.Proc., 687:21–26, 2002.
- [JC80] J. CURIE, P. CURIE: *Sur l’électricité polaire dans les cristaux hémiedres à faces inclinées*. Comp Rend Séances Acad Sci, 91:383–386, 1880.
- [Jeo03] JEONG, S.: *MOCVD of PZT thin films with different precursor solutions for testing mass-production compatibility*. J. Electrochemical Soc., 150(10):C678–C687, 2003.

- [JH77] J. HEINZL, G. ROSENSTOCK: *Lautloser Tintendruck für Schreibstationen*. Siemens Zeitung, 51:219–221, 1977.
- [JL03] J. LU, J. CHU, W. HUANG Z. PING: *Microstructure and electrical properties of $Pb(Zr,Ti)O_3$ thick film prepared by electrostatic spray deposition*. Sensors and Actuators A, 108:2–6, 2003.
- [Jon99] JONES, A.C.: *Metalorganic chemical vapour deposition (MOCVD) of zirconia and lead zirconate titanate using a novel zirconium precursor*. J. European Ceramic Soc., 19:1431–1434, 1999.
- [JP05] J.H. PARK, T.Y. KWON, D.S. YOONG H. KIM T.S. KIM: *Fabrication of micro-cantilever sensors actuated by piezoelectric $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ thick films and determination of their electromechanical characteristics*. Adv. Funct. Mat., 15:2021–2028, 2005.
- [JS91] J.G. SMITS, W.S. CHOI: *The constituent equations of piezoelectric heterogeneous biphases*. IEEE Trans. UFFC., 3(3):256–270, 1991.
- [JS05] J.E. SANSONETTIA, W.C. MARTIN: *Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 34(4):1559–2259, 2005.
- [JT80] J. TICHY, G. GAUTSCHI: *Piezoelektrische Meßtechnik*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980.
- [JT02] J. TSAUR, Z. LULU, R. MAEDA S. MATSUMOTO: *2D micro scanner actuated by sol-gel derived double layered PZT*. Proc. 15th MEMS, Seiten 548–551, 2002.
- [KA93] K. AOKI, Y. FUKUDA, A. NISHIMURA: *Preparation of $\langle 100 \rangle$ -oriented lead-zirconate-titanate films by sol-gel technique*. Jpn. J. Appl. Phys., 32(9B):4147–4149, 1993.
- [KB01] K. BYRAPPA, M. YOSHIMURA: *Handbook of Hydrothermal Technology*. Ceramic and other materials - processing and technology. Noyes Publications/William Andrew Publishing, LLC, Norwich, NY, 2001.
- [Kel93] KELVIN, LORD: *On the piezoelectric property of quartz*. Phil Mag., 36:331–453, 1893.
- [KI88] K. ISHII, S. HANDA, H. TERAUCHI: *Sputtering of Cu in a high pressure atmosphere*. Appl. Surf. Sci., 33-34:1107–1113, 1988.
- [Kim01] KIM, S.S.: *Growth of a textured $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ thin film on $LaNiO_3/Si(001)$ using pulsed laser deposition*. Appl. Surf. Sci., 169-170:553–556, 2001.
- [Kit02] KITTEL, CH.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, München, Wien, 2002.

- [KK01] K. KUNZ, P. ENOKSSON, G. STEMME: *Highly sensitive triaxial silicon accelerometer with integrated PZT thin film detectors*. Sensors and Actuators A, 92:156–160, 2001.
- [KL94] K. LEFKI, G.J.M. DORMANS: *Measurement of piezoelectric coefficients of ferroelectric thin films*. J. Appl. Phys., 76(3):1764–1767, 1994.
- [Käl98] KÄLBER, T.: *Hohlkathoden-Gasflußsputtern zur Verschleißschutzbeschichtung von Kunststoffen*. Doktorarbeit, TU, Braunschweig, 1998.
- [KO03] K. ORTNER, M. BIRKHOLZ, TH. JUNG: *Neue Entwicklungen beim Hohlkatoden-Gasflusssputtern*. Vakuum in Forschung und Praxis, 15(5):236–239, 2003.
- [KP07] K. PRUME, P. MURALT, F. CALAME TH. SCHMITZ-KEMPEN S. TIEDKE: *Piezoelectric thin films: Evaluation of electrical and electromechanical characteristics for MEMS devices*. IEEE Trans. UFFC., 54(1):8–14, 2007.
- [KS91] K. SHIMOMURA, T. TSURUMI, Y. OHBA M. DAIMON: *Preparation of lead titanate thin film by hydrothermal method*. Jpn. J. Appl. Phys., 30(9B):2174–2177, 1991.
- [KT91] K. TORII, T. KAGA, K. KUSHIDA H. TAKEUCHI-E. TAKEDA: *Single-target sputtering process for lead zirconate titanate thin films with precise composition control*. Jap. J. Appl. Phys., 30(12B):3562–3566, 1991.
- [KT97] K. TORII, H. KAWAKAMI, H. MIKI K. KUSHIDA-Y. FUJISAKI: *Properties of ultra-thin lead zirconate titanate thin films prepared by ozone jet reactive evaporation*. J. Appl. Phys., 81(6):2755–2759, 1997.
- [KT98] K. TANAKA, E. TAKATA, K. OHWADA: *Anodic bonding of lead zirconate titanate ceramics to silicon with intermediate glass layer*. Sensors and Actuators A, 69:199–203, 1998.
- [KT02a] K. TSUCHIYA, T. KITAGAWA, E. NAKAMACHI: *Study for piezoelectricity characterization of PZT actuators deposited by RF magnetron sputtering for MEMS*. Proc. SPIE, 4936:225–233, 2002.
- [KT02b] K.T. TURNER, R. MLCAK, D.C. ROBERTS S.M. SPEARING: *Bonding of bulk piezoelectric material to silicon using a gold-tin eutectic bond*. Mat. Res. Symp. Proc., 687:49–54, 2002.
- [Lan42] LANGEVIN, A.: *Utilisation de l'effet piézo-électrique pour l'étude des efforts variables*. Press Univers. de France, Paris, 1942.
- [LD03] L. DU, G. KWON, F. ARAI T. FUKUDA-K. ITOIGAWA Y. TUKAHARA: *Structure design of micro touch sensor array*. Sensors and Actuators A, 107:7–13, 2003.
- [Lid02] LIDE, D.R.: *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press, London, 82 Auflage, 2002.

- [Liu99] LIU, J.-M.: *Preparation of (001)-oriented PZT thick films on silicon wafer by pulsed laser deposition*. Mat. Sci. Eng. A, 269:67–72, 1999.
- [Mad02] MADOU, M.J.: *Fundamentals of microfabrication*. CRC Press, London, New York, Washington D.C., 2 Auflage, 2002.
- [Mas42] MASON, W.P.: *Electromechanical transducers and wave filters*. Van Nostrand, New York, 1942.
- [Mas50] MASON, W.P.: *Piezoelectric crystals and their application to ultrasonics*. Van Nostrand, New York, 1950.
- [MB54] M. BORN, K. HUANG: *Dynamical theorie of crystal lattices*. Clarendon Press, Oxford, 1954.
- [ME01] M. ELWENSPOEK, R. WIEGERINK: *Mechanical microsensors*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2001.
- [MES03] M. ES-SOUNI, A. PIORRA, C.-H. SOLTERBECK: *Processing and characterization of high quality thick PZT films*. Ferroelectrics, 293:63–68, 2003.
- [Mes04] MESCHEDER, U.: *Mikrosystemtechnik*. Teubner, Wiesbaden, 2 Auflage, 2004.
- [MH00] M. HÖFER, A. JUNG, TH. JUNG-H.-U. KRICHELDORF F. SCHMIDT: *New DC sputter sources for the large scale deposition of oxide films*. Proc. 43rd Annual Technical Conference, 1:287–292, 2000.
- [MK00] M.K. KUROSAWA, H. YASUI, T. KANDA-T. HIGUCHI: *Performance of hydrothermal PZT film on high intensity operation*. Proc. 13th MEMS, 1:56–61, 2000.
- [MS96] M. SAKATA, S. WAKABAYASHI, H. GOTO-H. TOTANI M. TAKEUCHI T. YADA: *Sputtered high d31 coefficient PZT thin film for micro actuators*. Proc. MEMS, 1:263–266, 1996.
- [MS98] M. SCHREITER, R. BRUCHHAUS, D. PITZER-W. WERSING: *Sputtering of self-polarized PZT films for IR-detector arrays*. Proc. 11th ISAF, Seiten 181–185, 1998.
- [Mur00] MURALT, P.: *Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: a review*. J. Micromech. Microeng., 10:136–146, 2000.
- [Mur01] MURALT, P.: *Study of PZT coated membrane structures for micromachined ultrasonic transducers*. Proc. Ultrasonics Symposium, 1:907–911, 2001.
- [Mus70] MUSGRAVE, M.J.P.: *Crystal acoustics*. Holden-Day, San Francisco, 1970.
- [Nex05] NEXUS: *Market Analysis for MEMS and Microsystems III, 2005-2009*. Marktstudie, 2005.

- [NL03] N. LEDERMANN, P. MURALT, J. BABOROWSKI-S. GENTIL K. MUKATI M. CANTONI-A. SEIFERT N. SETTER: *{100}-textured, piezoelectric $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ thin films for MEMS: integration, deposition and properties*. Sensors and Actuators A, 105:162–170, 2003.
- [NL04] N. LEDERMANN, P. MURALT, J. BABOROWSKI-M. FORSTER J.-P. PELLAUX: *Piezoelectric $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ thin film cantilever and bridge acoustic sensors for miniaturized photoacoustic gas detectors*. J. Micromech. Microeng., 14:1650–1658, 2004.
- [Nye85] NYE, J.F.: *Physical properties of crystals*. Clarendon Press, Oxford, August 1985.
- [Pas16] PASCHEN, F.: *Bohr's helium lines*. Annalen der Physik IV, 50(16):901–940, 1916.
- [PG03] P. GERBER, A. ROELOFS, O. LOHSE-C. KÜGELER S. TIEDKE U. BÖTTGER-R. WASER: *Short-time piezoelectric measurements in ferroelectric thin films using a double-beam laser interferometer*. Rev. Scien. Instrum., 74(4):2613–2615, 2003.
- [PGJ01] P. GLYNNE-JONES, S.P. BEEBY, E.P. JAMES N.M. WHITE: *The modelling of a piezoelectric vibration powered generator for microsystems*. Proc. 11th Transducers, 1:46–49, 2001.
- [Pie23] PIERCE, G.W.: *Piezoelectric crystal resonators and crystal oscillators applied to the precision calibration of wavemeters*. Proc. Am. Ac. Arts and Sciences, 59:81–106, 1923.
- [PL54] P.F. LITTLE, A.V. ENGEL: *The hollow-cathode effect and the theory of glow discharges*. 224 A:209–227, 1954.
- [PM95] P. MURALT, M. KOHLI, T. MAEDER A. KHOLKIN K. BROOKS N. SETTER-R. LUTHIER: *Fabrication and characterisation of PZT thin-film vibrators for micro-motors*. Sensors and Actuators A, 48:157–165, 1995.
- [PM96] P. MURALT, A. KHOLKIN, M. KOHLI T. MAEDER: *Piezoelectric actuation of PZT thin-film diaphragms at static and resonant conditions*. Sensors and Actuators A, 53:398–404, 1996.
- [PM04] P.D. MITCHESON, T.C. GREEN, E.M. YEATMAN A.S. HOLMES: *Architectures for vibration-driven micropower generators*. JMEMS, 13(3):429–440, 2004.
- [Pöp91] PÖPPEL, J.: *Sensor- und Aktoreigenschaften von von Bubble-Jet-Heizelementen in Tintenschreibwerken*. Doktorarbeit, Technische Universität, München, 1991.
- [PV99] P. VERARDI, M. DINESCU, F. CRAIUN R. DINU V. SANDU L. TAPFER-A. CAPPELLO: *Pulsed laser deposition of multilayer $TiN/Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ for piezoelectric microdrives*. Sensors and Actuators A, 74:41–44, 1999.

- [PV00] P. VERARDI, M. DINESCU, F. CRAIUN: *Pulsed laser deposition and characterization of PZT thin films*. Appl. Surf. Sci., 154-155:514–518, 2000.
- [Que03] QUENZER, J.: *Fraunhofer ISIT Annual Report 2003*. Technischer Bericht, Itzehoe, 2003.
- [RB94] R. BRUCHHAUS, H. HUBER, D. PITZER W. WERSING: *Sputtered ferroelectric films for pyroelectric detectors*. Proc. Electroceramics IV, 1:221–226, 1994.
- [RB97] R. BRUCHHAUS, D. PITZER, R. PRIMIG M. SCHREITER W. WERSING N. NEUMANN-N. HESS J. VOLLHEIM R. KÖHLER M. SIMON: *A 11x6 element pyroelectric detector array utilizing self-polarized PZT thin films grown by sputtering*. Integrated ferroelectrics, 17:369–376, 1997.
- [RB98] R. BRUCHHAUS, D. PITZER, R. PRIMIG M. SCHREITER W. WERSING: *PZT thin films grown by multi-target sputtering: Analysis of thin film stress*. Integrated Ferroelectrics, 21:461–467, 1998.
- [RB00] R. BRUCHHAUS, D. PITZER, M. SCHREITER: *Thin film pyroelectric detector arrays with surface micromachined pixels for presence detection*. Proc. 6th IRS2 Conference, 1:37–41, 2000.
- [RK99] R. KLARMANN, M. KUHN, B. SCHEY J.K.N. LINDNER W. BIEGEL B. STRITZKER: *Phase formation studies and structural properties of laser ablated (Pb,La)(Zr,Ti)O₃-thin-films on stainless steel*. Proc. Mat. Res. Soc. Symp., 596, 1999.
- [RM97] R. MAAS, M. KOCH, N.R. HARRIS N.M. WHITE A.G.R. EVANS: *Tick-film printing of PZT onto silicon*. Mat. Let., 31:109–112, 1997.
- [RM06] R. MAMAZZA, N.Y. MARK, R.G. POLCAWICH B.H. PIEKARSKI P. MURALT G.J. REYNOLDS: *Comparison of ferroelectric and piezoelectric properties of sol-gel grown and sputter deposited Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films*. Proc. 15th ISAF, 2006.
- [RR93] R.P. RIED, E.S. KIM, D.M. HONG R.S. MULLER: *Piezoelectric microphone with on-chip CMOS circuits*. JMEMS, 2(3):111–120, 1993.
- [RT64] R.N. THURSTON, K. BRUGGER: *Third-order elastic constants and the velocity of small amplitude elastic waves in homogeneously stressed media*. Phys. Rev., 133:A1604–A1610, 1964.
- [Run93] RUNGE, W.: *Berechnungsmodell thermischer Tintenschreibwerke*. Doktorarbeit, Technische Universität, München, 1993. Fortschritt-Berichte VDI Reihe 1, Nr. 25.
- [RW03] R.W. WHATMORE, Q. ZHANG, Z. HUANG R.A. DOREY: *Ferroelectric thin and thick films for microsystems*. Mat. Sci. Sem. Pro., 5:65–76, 2003.
- [Sam05] *Oxide Materials with Perovskite Structure*, Fraunhofer IST, Braunschweig, Mai 2005.

- [SB99] S.P. BEEBY, A. BLACKBURN, N.M. WHITE: *Processing of PZT piezoelectric thick films on silicon for microelectromechanical systems*. J. Micromech. Microeng., 9:218–229, 1999.
- [SB01] S.P. BEEBY, N.J. GRABHAM, N.M. WHITE: *Microprocessor implemented self-validation of thick-film PZT/silicon accelerometer*. Sensors and Actuators A, 92:168–174, 2001.
- [Sch38] SCHEIBE, A.: *Piezoelektrizität des Quarzes*. Steinkopf, Dresden, Leipzig, 1938.
- [Sch94] SCHMIDT, W.: *Optische Spektroskopie*. VCH, Weinheim, New York, 1994.
- [SE03] S. EUPHRASIE, S. DAVIERO-MINAUD, P. PERNOD: *PZT films deposited by a hydrothermal method and characterizations*. Mat. Sci. Eng. B, 104(3):180–184, 2003.
- [Sen01] SENTURIA, S.D.: *Microsystem design*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2001.
- [Set02] SETTER, N.: *Piezoelectric materials in devices*. N. Setter EPFL, Lausanne, Switzerland, 1 Auflage, May 2002.
- [SG03] S.J. GROSS, S. TADIGADAPA, T.N. JACKSON S. TROLIER-MCKINSTRY Q.Q. ZHANG: *Lead-Zirconate-Titanate-based piezoelectric micromachined switch*. Appl. Phys. Lett., 83(1):174–176, 2003.
- [SH99] S. HIBOUX, P. MURALT: *Piezoelectric and dielectric properties of sputter deposited (111), (100) and random-textured $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ PZT thin films*. Ferroelectrics, 224:315–322, 1999.
- [SK83] S.B. KRUPANIDHI, N. MAFFEI, M. SAYER K. EL-ASSAL: *RF planar magnetron sputtering and characterization of ferroelectric $Pb(Zr,Ti)O_3$ films*. J. Appl. Phys., 54(11):6601–6609, 1983.
- [SK03] S.C. KO, Y.C. KIM, S.S. LEE S.H. CHOI-S.R. KIM: *Micromachined piezoelectric membrane acoustic device*. Sensors and Actuators A, 103:130–134, 2003.
- [SL98a] S.S. LEE, R.M. WHITE: *Piezoelectric cantilever acoustic transducer*. J. Micromech. Microeng., 8:230–238, 1998.
- [SL98b] S.S. LEE, R.M. WHITE: *Piezoelectric cantilever voltage-to-frequency converter*. Sensors and Actuators A, 71:153–157, 1998.
- [Sza85] SZABÓ, I.: *Höhere Technische Mechanik*. Springer, Berlin, Heidelberg, New-York, 1985.
- [Ten89] TENBUSCH, W.J.: *Grundlagen der Lautsprecher*. M.E. Brieden Verlag, address = Oberhausen, isbn = 3-9801851-0-9, pages = 16-17,, 1 Auflage, 1989.

- [TH02] T. HACCART, E. CATTAN, D. REMIENS: *Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of sputtered PZT thin films on Si substrates: influence of film thickness and orientation*. Semicon. Phys. Quantum Electronics & Optoelectronics, 5(1):78–88, 2002.
- [TI02] T. IIJIMA, Y. HAYASHI, J. ONAGAWA: *Ferroelectric and displacement properties of lead zirconate titanate thick films prepared by chemical solution deposition process*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 688:C10.5.1–C10.5.8, 2002.
- [TJ93] TH. JUNG, A. WESTPHAL: *High rate deposition of alumina films by reactive gas flow sputtering*. Surf. Coat. Technol., 59:171–176, 1993.
- [TJ96] TH. JUNG, T. KÄLBER, V.V.D. HEIDE: *Gas flow sputtering of oxide coatings: Practical aspects of the process*. Surf. Coat. Technol., 86-87:218–224, 1996.
- [TK98] T. KANDA, T. MORITA, M. KUROSAWA T. HIGUCHI: *A rod-shaped vibro touch sensor using PZT thin film*. Proc. 11th MEMS, 1:378–383, 1998.
- [TM98] T. MAEDER, L. SAGALOWICZ, P. MURALT: *Stabilized platinum electrodes for ferroelectric film deposition using Ti, Ta and Zr adhesion layers*. Jpn. J. Appl. Phys., 37:2007–2012, 1998.
- [Tou56] TOUPIN, R.A.: *The elastic dielectric*. J. Rational Mech. Anal., 5:849–915, 1956.
- [Toy94] TOYAMA, M.: *PZT thin films by multiple target reactive sputtering*. Integrated Ferroelectrics, 4:341–348, 1994.
- [TS04] T. STARNER, J.A. PARADISO: *Human generated power for mobile Electronics, low-power electronics design*, Band 1. CRC Press, London, New York, Washington D.C., 2004.
- [VK95] V.I. KOLOBOV, L.D. TSENDIN: *Analytic model of the hollow cathode effect*. Plasma Sources Sci. Technol., 4:551–560, 1995.
- [Voi10] VOIGT, W.: *Lehrbuch der Kristallphysik*. Teubner, Leipzig, Berlin, 1910.
- [Weh91] WEHL, W.: *Farbe macht das Drucken schön*. DOS International, 3:120–127, 1991.
- [Weh95] WEHL, W.: *Tintendrucktechnologie: Paradigma und Motor der Mikrosystemtechnik*. In: *F&M Feinwerktechnik Mikrotechnik Messtechnik*, Seiten 318–324. Carl Hanser Verlag, Juni 1995. Teil 1: Stand der Tintendrucktechnologie - Zwang zur Mikrosystemtechnik.
- [WL98] W. LANG, H. SANDMAIER: *Micro Electro Mechanical Systems: From research to applications*. Jpn. J. Appl. Phys., 37(12B):7047 – 7051, 1998.
- [WM01] W. MENZ, J. MOHR, O. PAUL: *Microsystem Technology*. Wiley-VCH, Weinhei, New York, Chichester, 2001.

- [Wol00] WOLNY, W. W.: *Piezoceramic thick films - technology and applications. State of the art in europe*. Proc. 12th Int. Symp. Appl. Ferro., Seiten 257–262, 2000.
- [WP06] W. PANG, L. YAN, H. ZHANG H. YU-E. SOK KIM W.C. TANG: *Ultrasensitive mass sensor based on lateral extensional mode (LEM) piezoelectric resonator*. Proc. 19th MEMS, 1:78–81, 2006.
- [WW84] W. WEHL, G. BADER: *Nur nicht kleckern Tintendrucker: Von der Fontäne zur Mikrodüse*. In: *CHIP*, Seiten 104–112, 1984. Vol. 8.
- [WY02] W.C. YOUNG, R.G. BUDYNAS: *Roark's formulas for stress and stain*. Mc Graw-Hill, New-York, 7 Auflage, 2002.
- [Yam02] YAMASHITA, K.: *Arrayed ultrasonic microsensors with high directivity for in-air use using PZT thin film on silicon diaphragms*. Sensors and Actuators A, 97-98:302–307, 2002.
- [YJ00] Y. JEON, J. CHUNG, K. NO: *Fabrication of PZT thick films on silicon substrates for piezoelectric actuator*. J. Electroceramics, Seiten 195–199, 2000.
- [YO93] Y. OHBA, M. MIYAUCHI, T. TSURUMI M. DAIMON: *Analysis of bending displacement of lead zirconate titanate thin film synthesized by hydrothermal method*. Jpn. J. Appl. Phys., 32(9B):4005–4098, 1993.
- [YO94] Y. OHBA, K. ARITA, T. TSURUMI M. DAIMON: *Analysis of interfacial phase between substrate and lead zirconate titanate thin films synthesized by hydrothermal method*. Jpn. J. Appl. Phys., 33(9B):5305–5308, 1994.
- [YO95] Y. OHBA, M. MIYAUCHI, E. SAKAI M. DAIMON: *Hydrothermal syntheses of lead zirconate titanate thin films fabricated by a continuous-supply autoclave*. Jpn. J. Appl. Phys., 34(9B):5216–5219, 1995.
- [YO99] Y. OHBA, T. TSURUMI, E. SAKAI M. DAIMON: *Formation and piezoelectric property of PZT synthesized hydrothermally*. J. Robo. Mechatr., 11(4):238–243, 1999.
- [YR02] Y. ROH, C. MOON: *Design and fabrication of an ultrasonic speaker with thickness mode piezoceramic transducers*. Sensors and Actuators A, 99:321–326, 2002.
- [YY01a] Y. YASUDA, M. AKAMATSU, M. TANI M. YOSHIDA: *Preparation of lead zirconate titanate thick films by arc-discharged reactive ion-plating method*. Jap. Soc. App. Phys., (9B):5518–5522, 2001.
- [YY01b] Y. YEE, H.-J. NAM, S.-H. LEE-J.U. BU J.-W. LEE: *PZT actuated micromirror for fine-tracking mechanism of high-density optical data storage*. Sensors and Actuators A, 89:166–173, 2001.
- [ZW03] Z. WANG, W. ZHU, C. ZHAO-O.K. TAN: *Dense PZT thick films derived from sol-gel based nanocomposite process*. Mat. Sci. Eng. B, 99:56–62, 2003.

Lebenslauf

Name	Harald Jacobsen
Wohnort	Am Wald 11, 25596 Wacken
Geboren	12.03.1976 in Niebüll
Familienstand	verheiratet, ein Kind
Staatsangehörigkeit	deutsch
Eltern	Auguste und Hans-Friedrich Jacobsen

Schulbildung

1982 - 86	Hans-Momsen-Grundschule, Fahretoft
1986 - 92	Realschule, Niebüll
1995 - 98	Fachgymnasiums Niebüll, Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Ausbildung

1992 - 93	Ausbildung zum Kommunikationselektroniker, Telekom, Kiel
1993 - 95	Fortsetzung der Ausbildung, StoV, Westerland
1998 - 00	Ausbildung zum Industrieelektroniker, Mahr GmbH, Göttingen

Studium

09.98 - 02.00	Grundstudium an der Fachhochschule Göttingen, Fachbereich PMF, Fachrichtung Physiktechnik
03.00 - 02.01	Hauptstudium an der Fachhochschule Göttingen, Fachbereich PMF, Fachrichtung Physiktechnik
04.01 - 03.03	Hauptstudium an der Fachhochschule Wedel, Fachrichtung Physikalische Technik, Abschluss: Diplom Ingenieur (FH)
seit 08.03	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (Prof. Dr. Föll)

Danksagungen

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Helmut Föll herzlichst danken, der stets Diskussionen zu fachlichen und weltlichen Themen gegenüber aufgeschlossen war und der auf diesem Wege meine Arbeit und meine Person entscheidend gefördert hat. Darüberhinaus fühlte ich mich in den entscheidenden Momenten stets sehr gut von ihm betreut.

Gleichermaßen gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Anton Heuberger für die Schaffung meiner Stelle und die Aufnahme an seinem Institut. Er war es, der trotz schlechter Vorzeichen im August 2003, stets die Notwendigkeit eines piezoelektrischen Antriebs für die MST sah und an dieser Idee festhielt und im Mai 2004 den entscheidenden Kontakt zur HKV-Gruppe des Fraunhofer IST in Braunschweig herstellte.

Für die Finanzierung des Projektes, in dessen Rahmen ich meine Forschungen machen durfte, möchte ich mich beim Land Schleswig-Holstein, stellvertretend bei Herrn Dr. Bernd Roß und Herrn Johannes Hartwig, bedanken.

Sowohl für das ununterbrochene Interesse an den Fortschritten meiner Arbeit, als auch für das entgegengebrachte Vertrauen möchte ich mich auf diesem Wege bei Herrn Dr. Bernd Wagner bedanken. Gleiches gilt für Herrn Dr. Thomas Jung, der mich als Dauergast in seiner Arbeitsgruppe am Fraunhofer IST aufgenommen hat. Er hat es verstanden sein scheinbar unbegrenztes Wissen über „sein Plasma“ mit mir zu teilen und mich gleichzeitig dabei als einen Gesprächspartner auf Augenhöhe zu behandeln.

Jochen Quenzer möchte ich von ganzem Herzen für die tagtägliche Betreuung meiner Arbeit danken. Er hat es immer wieder verstanden mich auch in schwierigen Zeiten zu motivieren und den schmalen Grad zwischen Fördern und Fordern zu treffen. Außerdem steht er für seine Leute ein wie kein Zweiter, was ihn sehr sympathisch macht. Darüber hinaus bleiben mir unzählige Gespräche bei einem grünen Tee in guter Erinnerung, in denen es um viel Alles und wenig Nichts ging. Auch versuche ich immer wieder mir eine seiner Lebensweisheiten zu eigen zu machen – Die beste Zeit ist jetzt.

Dr. Kai Ortner hat mich in Braunschweig an die Hand genommen und zusammen mit mir im September 2004 das erste PZT-Hohlkathodenplasma, welches die Welt je gesehen hat, gezündet. Von ihm habe ich gelernt, was wissenschaftliches Arbeiten heißt. Nicht nur seine preis-

gekrönte Eiertransportmaschine, sondern auch seine unbeirrbar freundliche und menschliche Art bleiben mir in guter Erinnerung und es hat mich sehr gefreut, dass er unserer Einladung im Juni 2005 folgte. Außerdem teilte er mit mir eine sehr schöne Definition: Zuhause ist dort, wo die Leute sind die einen lieben.

Für die unkomplizierte Zusammenarbeit gilt mein Dank weiteren Mitgliedern des Fraunhofer IST: Frank Schmidt, Denise Koeßler, Holger Lüthje, Dr. Ralf Bandorf und Jan-Hinrich Sick.

Martin Heller sage ich auf diesem Wege vielen Dank für die tatkräftige Unterstützung beim Jonglieren mit Lagrange-Funktionen, Hamilton-Prinzipien, Membrantheorie und diversen mechanischen und elektromechanischen Tensoren p-ter Stufe.

Claudia Tröger, die sich stets mit einem Lächeln meiner Rechtschreibung angenommen hat. Danke dafür.

Natürlich möchte ich mich auch bei unserer MST Gruppe bedanken, in der es sehr viel Spass gemacht hat zu arbeiten, schon allein wegen des entspannten Klimas. Im einzelnen danke ich:

- Marten Oldsen, der als mein Bürokollege und Mitdoktorand permanent für gute Laune sorgte, nicht zuletzt durch seine zumeist gute Musikkwahl, und so die ein oder andere Sorgenfalte aus meiner krausen Stirn trieb. Außerdem für Gespräche im Büro, beim Kaffee und Mittagessen. Eigentlich ziemlich oft. Über Eltern, Kinder, Segeln, Frauen, Sport, LATEX, Jura und Haribos; kurzum: Das Leben im Großen und Ganzen.
- Dr. Peter Gulde, Eric Hübscher und Jörg Eichholz für die zahlreichen sportlichen Events, die stets einen erneut klaren Kopf und müde Beine zur Folge hatten.
- Ulrich Hofmann – der weiße Pelé – für viele unterhaltsame Geschichten in sämtlichen Dialekten.
- Sven Grünzig für ein unvergesslich „sunny’ges let it grow“.
- Silke Schrader für nasschemisches Allerlei.
- Frank Senger – The Body – für Tips und Tricks zu „where to stay and where to go“ in San-Francisco.
- Dr. Peter Merz für Einblicke in die Schweizer Lebensart inklusive Schnupftabak und das Transportieren und anschließende Teilen diverser Bananentorten.
- Peters Mutter für besagte Torten.
- Frerk Sörensen für das Meistern diverser schier unlösbarer Lithographien und den ein oder anderen Schwank aus heimatlichen Gefilden.
- Dörte Vick für Tips zur praktischen SKS-Prüfung und jede Menge Seemannsgarn.

- Frank Lorenz für historische Hintergründe zum heutigen Braunschweig.
- Dr. Manfred Weiß für die Aufklärung einiger Integrale und das Teilen von Mathematiker-Witzen, deren Pointe sich bis heute meiner Kenntnis entzieht.
- Martin Witt für das kontrollierte Zerstören eines Edelmetalls.
- Sascha Mühlmann und Knut Dannenberg für die ein oder andere kurzweilige Mittagspause mit garantierter Magenlähmung durch Currywurst Pommes bei Wiese.
- Arne-Veit Schulz-Walsemann samt Personal für die extrem prompte Bearbeitung diverser Sägeaufträge und amüsanter, auch frauenfreundlicher, Witzeleien.
- Dr. Thomas Lisec für einen einmaligen Humor: „Wir sind auch nicht schlechter als Andere.“
- Dr. Heinrich Oertel für die Einführung in ein nicht trivial zu bedienendes „Versprechen“.
- Außerdem haben mein Leben hier in den letzten drei Jahren bereichert: Dr. Klaus Reimer, Wolfgang Pilz, Dr. Helmut Bernt, Dr. Joachim Janes, Henning Hanssen, Stephan Warnat und Lars Ratzmann.

Dr. Klaus Prume, aixACCT GmbH, Aachen, danke ich für kurze präzise Antworten auf ausschweifende Fragen und ein unvergessliches deutsch-englisches Fußballmatch im norwegischen Lillehammer am Grunde gut gefüllter Gläser.

Mein Dank geht auch an Freunde und Familie, die sich über die Jahre hinweg mehr oder weniger ungläubig angehört haben, an was ich da so forsche: Philipp, Andi, Ralf, Eric, Guste, Fiedi, Magret, Udo, Karin, Jolle, Britta, Michi und Eva.

Am Allermeisten danke ich jedoch meiner Frau Vera. Sie hat in den letzten zwei Jahren ihre eigene Karriere für meine Promotion zurückgestellt und sich maßgeblich um die Erziehung unseres Jaspers gekümmert, während ich allzu oft in Braunschweig dünnen bräunlichen Schichten nachgejagt bin — vielen, vielen Dank — Ohiboka.